

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of
Junji MOMODA et al.
Application No. PCT/JP00/04819
Filing date: July 18, 2000
For: Curable composition

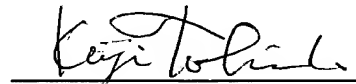
VERIFICATION OF TRANSLATION

Honorable Commissioner of Patents and Trademarks
Washington, D.C. 20231

KEIJI TOKIEDA residing at 2-20-204, Kaitori 2-chome, Tama-shi, Tokyo,
Japan, declares:

- (1) That I know well both the Japanese and English languages;
- (2) that I translated the International Application No.
PCT/JP00/04819 from Japanese to English;
- (3) that the attached English translation is a true and correct
translation of the International Application No. PCT/JP00/04819 to the best of
his knowledge and belief; and
- (4) that all statements made of my own knowledge are true and that
all statements made on information and belief are believed to be true, and
further that these statements are made with the knowledge that willful false
statements and the like are punishable by fine or imprisonment, or both, under
18 USC 1001, and that such false statements may jeopardize the validity of the
application or any patent issuing thereon.

Date: March 8, 2001



Keiji Tokieda

100

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04819

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F220/10, C08L33/00, C08L63/00, C08K5/1545,
C09D133/04, G02B5/23, G02C7/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F220/00-220/70

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
DAWENT (WPI/L)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 6-220247, A (Sekisui Plastics Co., Ltd.), 09 August, 1994 (09.08.94), Claims; specification, Par. Nos. 9 to 14 (Family: none)	1-18
Y	JP, 10-338869, A (Tokuyama Corp.), 22 December, 1998 (22.12.98), Claims; specification, Par. Nos. 24, 29, 31, 35 to 46 (Family: none)	1-18
Y	JP, 5- 34649, A (Hoya Corporation), 12 February, 1993 (12.02.93), Claims (Family: none)	1-18
A	JP, 4-202309, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 23 July, 1992 (23.07.92), Claims (Family: none)	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
31 July, 2000 (31.07.00)

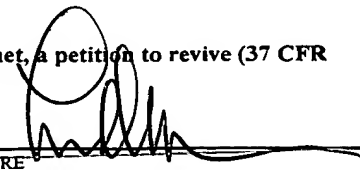
Date of mailing of the international search report
08 August, 2000 (08.08.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

U.S. APPLICATION NO. 09/787395		INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/JP00/04819		ATTORNEY'S DOCKET NUMBER SPO-591	
21. <input checked="" type="checkbox"/> The following fees are submitted: BASIC NATIONAL FEE (37 CFR 1.492 (a) (1) - (5)): Neither international preliminary examination fee (37 CFR 1.482) nor international search fee (37 CFR 1.445(a)(2)) paid to USPTO and International Search Report not prepared by the EPO or JPO. \$1000.00 International preliminary examination fee (37 CFR 1.482) not paid to USPTO but International Search Report prepared by the EPO or JPO \$860.00 International preliminary examination fee (37 CFR 1.482) not paid to USPTO but international search fee (37 CFR 1.445(a)(2)) paid to USPTO \$710.00 International preliminary examination fee (37 CFR 1.482) paid to USPTO but all claims did not satisfy provisions of PCT Article 33(1)-(4) \$690.00 International preliminary examination fee (37 CFR 1.482) paid to USPTO and all claims satisfied provisions of PCT Article 33(1)-(4) \$100.00 ENTER APPROPRIATE BASIC FEE AMOUNT =				CALCULATIONS PTO USE ONLY	
				\$ 860.00	
				\$ 0	
				\$ 198.00	
				\$ 0	
Surcharge of \$130.00 for furnishing the oath or declaration later than <input type="checkbox"/> 20 <input type="checkbox"/> 30 months from the earliest claimed priority date (37 CFR 1.492(e)).				\$ 0	
CLAIMS	NUMBER FILED	NUMBER EXTRA	RATE	\$	
Total claims	31 - 20 =	11	x \$18.00	\$	198.00
Independent claims	1 - 3 =	0	x \$80.00	\$	0
MULTIPLE DEPENDENT CLAIM(S) (if applicable)				+	\$270.00
TOTAL OF ABOVE CALCULATIONS =				\$	1058.00
<input type="checkbox"/> Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27. The fees indicated above are reduced by 1/2.				+	\$ 0
SUBTOTAL =				\$	1058.00
Processing fee of \$130.00 for furnishing the English translation later than <input type="checkbox"/> 20 <input type="checkbox"/> 30 months from the earliest claimed priority date (37 CFR 1.492(f)).				\$	0
TOTAL NATIONAL FEE =				\$	1058.00
Fee for recording the enclosed assignment (37 CFR 1.21(h)). The assignment must be accompanied by an appropriate cover sheet (37 CFR 3.28, 3.31). \$40.00 per property +				\$	40.00
TOTAL FEES ENCLOSED =				\$	1098.00
				Amount to be refunded:	\$
				charged:	\$
a. <input checked="" type="checkbox"/> A check in the amount of \$ <u>1098.00</u> to cover the above fees is enclosed. b. <input type="checkbox"/> Please charge my Deposit Account No. _____ in the amount of \$ _____ to cover the above fees. A duplicate copy of this sheet is enclosed. c. <input checked="" type="checkbox"/> The Commissioner is hereby authorized to charge any additional fees which may be required, or credit any overpayment to Deposit Account No. <u>19-1980</u> . A duplicate copy of this sheet is enclosed. d. <input type="checkbox"/> Fees are to be charged to a credit card. WARNING: Information on this form may become public. Credit card information should not be included on this form. Provide credit card information and authorization on PTO-2038.					
NOTE: Where an appropriate time limit under 37 CFR 1.494 or 1.495 has not been met, a petition to revive (37 CFR 1.137 (a) or (b)) must be filed and granted to restore the application to pending status.					
SEND ALL CORRESPONDENCE TO:					
SHERMAN & SHALLOWAY 413 N. Washington Street Alexandria, VA 22314 Phone 703-549-2282					
				SIGNATURE	
				 Leonard W. Sherman	
				NAME	
				19,636	
				REGISTRATION NUMBER	

200 100 100

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C08F220/10, C08L33/00, C08L63/00, C08K5/1545,
C09D133/04, G02B5/23, G02C7/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C08F220/00-220/70

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

DERWENT (WPI/L)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 6-220247, A (積水化成品工業株式会社) 9. 8月. 1994 (09. 08. 94) 特許請求の範囲, 明細書第9 -14段落 (ファミリー無し)	1-18
Y	J P, 10-338869, A (株式会社トクヤマ) 22. 12 月. 1998 (22. 12. 98) 特許請求の範囲, 明細書第2 4, 29, 31, 35-46段落 (ファミリー無し)	1-18 1-18
Y	J P, 5-34649, A (ホーヤ株式会社) 12. 2月. 1993 (12. 02. 93) 特許請求の範囲, (ファミリー無	

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31. 07. 00

国際調査報告の発送日

08.08.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

寺坂 真貴子



4 J

9457

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	し) JP, 4-202309, A (三菱レイヨン株式会社) ; 2 3. 7月. 1992 (23. 07. 92) 特許請求の範囲, (ファ ミリー無し)	1-18

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 1 月 25 日 (25.01.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/05854 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08F 220/10, C08L 33/00, 63/00,
C08K 5/1545, C09D 133/04, G02B 5/23, G02C 7/10

特願平 11/295835

1999 年 10 月 18 日 (18.10.1999) JP

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/04819

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社
トクヤマ (TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP]; 〒
745-0053 山口県徳山市御影町1番1号 Yamaguchi (JP).

(22) 国際出願日: 2000 年 7 月 18 日 (18.07.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(72) 発明者; および

(26) 国際公開の言語: 日本語

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 百田潤二
(MOMODA, Junji) [JP/JP]. 川崎剛美 (KAWASAKI,
Takayoshi) [JP/JP]. 大谷俊明 (OHTANI, Toshiaki)
[JP/JP]; 〒745-0053 山口県徳山市御影町1番1号 株式
会社 トクヤマ内 Yamaguchi (JP).

(30) 優先権データ:
特願平11/205165 1999 年 7 月 19 日 (19.07.1999) JP

[続葉有]

(54) Title: CURABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 硬化性組成物

(57) Abstract: A curable composition which comes to have a color having a high color density, is decolored at a high rate, has satisfactory photochromic properties, and gives a photochromic cured object excellent in base material properties including hardness, heat resistance, and impact resistance. The composition comprises a polymerizable monomer having a Rockwell hardness as measured on scale L of 40 or lower, a bifunctional polymerizable monomer having a Rockwell hardness as measured on scale L of 60 or higher, a polyfunctional polymerizable monomer having a Rockwell hardness as measured on scale L of 60 or higher, and a photochromic compound.

(57) 要約:

本発明は、発色濃度が高く、退色速度が速く、良好な
フォトクロミック特性を示し、さらにその硬化体の硬度、
耐熱性、耐衝撃性といった基材特性が優れるフォトクロ
ミック硬化体を提供する。

本発明によれば、Lスケールでロックウエル硬度が4
0以下の重合性単量体、Lスケールでロックウエル硬度
が60以上の2官能性重合性単量体、Lスケールでロッ
クウエル硬度が60以上の多官能性重合性単量体、及び
フォトクロミック化合物を含有する硬化性組成物が提
供される。

WO 01/05854 A1



(74) 代理人: 鈴木郁男(SUZUKI, Ikuo); 〒105-0002 東京都
港区愛宕1丁目6番7号 愛宕山井護士ビル Tokyo (JP).

添付公開 類:
— 国際調査報告

(81) 指定国 (国内): AU, JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

硬化性組成物

技術分野

本発明は、優れたフォトクロミック特性と基材特性を有する新規なフォトクロミック硬化体、および該硬化体を与える硬化性組成物に関する。

背景技術

フォトクロミズムとは、ここ数年来注目されてきた現象であって、ある化合物に太陽光あるいは水銀灯の光のような紫外線を含む光を照射すると速やかに色が変わり、光の照射をやめて暗所におくと元の色に戻る可逆作用のことである。このような性質を有する化合物はフォトクロミック化合物と呼ばれ、従来から色々な化合物が合成されてきたが、その構造には特別な共通性は認められない。

本発明者らは、一連のフォトクロミック化合物について研究を続け、新規なフォトクロミック化合物、例えばフルギミド化合物、スピロオキサジン化合物およびクロメン化合物の合成に成功し、これら化合物が優れたフォトクロミック特性を有することを見いだし、すでに提案している。

本発明者等のこれまでの検討等により、これらフォト

クロミック化合物の発色濃度や退色速度といったフォトクロミック特性は、溶液中に比べて高分子中ではかなり遅くなるという知見が得られている。特にフォトクロミック分子のサイズが大きい化合物において、この現象は顕著である。このような現象が発現するのは溶液中に比べて高分子などのマトリックス中ではフォトクロミック化合物分子が自由に運動できる自由空間が圧倒的に小さいためと考えられる。

上記のような問題を解決するためには、マトリックスとなる高分子のガラス転移温度を下げて基材を柔らかくするか、或いはマトリックス中の自由空間を広げることが考えられる。

しかし、単純に低いガラス転移温度の基材を使用した場合には、硬度が損なわれてしまい、レンズなどの硬度が要求される用途に使用する場合には問題となる。また、マトリックスとして自由空間の大きい高分子を用いた場合には、一般にこのような高分子の硬度の温度依存性は大きく、室温付近では比較的高い硬度を示すものでも高温下での硬度は急激に低下してしまう（以下、耐熱性が低いともいう。）という問題があり、さらに耐衝撃性も低下する。

例えば、米国特許第 5 3 9 5 5 6 6 号明細書には、エポキシ基を有する重合性単量体とフォトクロミック化合物との組み合わせにより、フォトクロミック特性の耐久性が向上することが説明されている。しかしながら、

該技術は、上記エポキシ基を有する重合性単量体に加えて、単独重合したときのＬスケールロックウェル硬度が６０以上になるような２官能性単量体と多官能性単量体とを併用することは全く記載されておらず、このため得られる硬化体は低硬度で、耐衝撃性にも劣るものになっていた。

また、米国特許第５７３９２４３号明細書には、特定の長鎖のアルキレングリコールジメタクリレートと３個以上のラジカル重合性基を有する多官能メタクリレートとを組み合わせた系について説明されおり、該組合せによれば発色濃度や退色速度がある程度向上した硬化体得られる。しかしながら、該技術は柔軟性に優れる基材を得ることを目的とするものであり、その実施例等示されるように、この組み合わせでは、基材の硬度の低下、耐熱性の低下がおこり、光学歪みが多く存在するなどといった問題が生じていた。

また、米国特許第５８１１５０３号明細書には、長鎖のアルキレングリコールジメタクリレートとジメタクリレート、及び３個以上のラジカル重合性基を有する多官能メタクリレートとを組み合わせた系が開示されているが、該組み合わせでも、発色速度や退色速度は向上するものの、上記と同様に、基材の硬度の低下、耐熱性の低下や光学歪みが多く存在するといった欠点があった。

また、ＰＣＴ国際特許出願９７／０３３７３号明細書

には、ビスフェノール A を骨格とするジメタクリレートと単官能スチレンおよび長鎖アルキル単官能メタクリレートとの組み合わせが開示されているが、該組み合わせにおいても、基材の硬度の低下、耐熱性の低下と光学歪みが多く存在するなどといった欠点が生じていた。

さらに、米国特許第 5 7 0 8 0 6 4 号明細書には、重合体に高屈折率を付与する特定の重合性単量体と柔軟性に富む特定の重合性単量体とを組合せて使用することが示されている。しかしながら、該技術において、上記高屈折率を付与する重合性単量体として挙げられているものは、ビススフェノール A ビスメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、スチレン、 α -メチルスチレンなど、その多くは単官能性や、単独重合したときの L スケールロックウェル硬度が 6 0 未満のものであり、硬化体を高硬度にすることが困難なものである。そして、該技術では、上記組合せの特定の系について、さらに上記 L スケールロックウェル硬度の要件が 6 0 ° 以上になる多官能性重合性単量体を併用するような具体例も、全く示されていない。従って、かかる技術も、低硬度で、耐熱性、耐衝撃性に劣る硬化体しか開示しないものであった。

以上のように、フォトクロミック特性及び基材特性のすべてを満足した例はこれまでにない。

発明の開示

そこで、本発明の目的は、発色濃度が高く、退色速度が速いといった優れたフォトクロミック特性を示し、しかも基材については硬度や耐熱性が高いといった優れた基材特性を有するフォトクロミック性硬化体を提供することにある。

本発明は、前記目的を達成するために提案されたもので、特定硬度の重合性単量体（モノマー）を組み合わせ、フォトクロミック化合物と混合し、得られた硬化性組成物を硬化させて得た硬化体は、発色濃度が高く、退色速度が速いといった優れたフォトクロミック特性を示し、しかも硬度、耐熱性の点で優れた基材特性を示すという知見に基づいて完成されたものである。

即ち、本発明は、

- A) 単独重合したときに得られる重合体のLスケールロックウエル硬度が40以下である重合性単量体、
- B) 単独重合したときに得られる重合体のLスケールロックウエル硬度が60以上である3官能以上の多官能性重合性単量体、
- C) 単独重合したときに得られる重合体のLスケールロックウエル硬度が60以上である2官能性重合性単量体、及び
- D) フォトクロミック化合物

を含んでなり、硬化体のLスケールロックウエル硬度が65以上であることを特徴とする硬化性組成物である。

また、他の発明は、上記硬化性組成物を硬化させてな

るフォトクロミック性硬化体である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の硬化性組成物で使用する、単独重合したときに得られる重合体のＬスケールロックウエル硬度が４０以下である重合性単量体（以下、単に「低硬度モノマー」ともいう）は、単独重合して得られるホモポリマーのＬスケールロックウエル硬度が４０以下となる重合性単量体であれば特に限定されず公知の重合性単量体は何ら制限なく使用できる。かかる低硬度モノマーを使用することにより、得られる硬化体は、発色濃度が高く、退色速度が速い優れたフォトクロミック特性を有するものになる。このフォトクロミック特性をより優れたものにする観点からは、低硬度モノマーのＬスケールロックウエル硬度は、３５以下であるのが好ましい。

ここで、重合性基とは重合性を示す基であれば特に限定されずエポキシ基等であっても良いが、ラジカル重合性を示す基が好ましい。ラジカル重合性基としてはメタクリロイル基、アクリロイル基、ビニル基、アリル基等を挙げることができ、メタクリロイル基、アクリロイル基が特に好適である。

なお、Ｌスケールロックウエル硬度とは、ＪＩＳ－Ｂ ７ ７ ２ ６に従って測定される硬度を意味し、各モノマーの単独重合体について該測定を行うことにより上記硬度の条件を満足するかどうかを簡単に判断することが

できる。具体的には、後述する実施例に示すように、モノマーを重合させて厚さ 2 mm の硬化体を得、これを 25 °C の室内で 1 日保持した後にロックウェル硬度計を用いて、L スケールロックウェル硬度を測定することにより容易に確認することが出来る。

また、上記 L スケールロックウェル硬度を測定するに供する重合体は、仕込んだ単量体の 90 モル % 以上（重合率が 90 % 以上）、好適には 95 モル % 以上が重合する条件で注型重合させることで得る。このような重合割合で単独重合させた際に、得られる重合体の L スケールロックウェル硬度が上記値を満足し得るラジカル重合性単量体を用いることにより、本発明では、得られる硬化体が前記発色濃度や退色速度に関して優れたフォトクロミック特性を有するものになる。

A) 低硬度モノマー：

低硬度モノマーとして好適に使用できるモノマーとしては、例えば、下記 (I) ~ (VI) に示す化合物に属し、上記単独重合体の L スケールロックウェル硬度の要件を満足する重合性単量体が好適に使用される。これらの重合性単量体は、2 種以上組み合わせからなる混合物として用いても良い。

(I) エチレン性単官能不飽和単量体（以下、単に「低硬度モノマー I」ともいう。）

(II) 末端のヒドロキシ基又はメルカプト基の一方がメタクリロイルオキシ基、アクリロイルオキシ基、ビ

ニルベンジルオキシ基、イソプロペニルベンジルオキシ基、ビニルベンジルカルバモイル基、イソプロペニルベンジルカルバモイル基又はビニルオキシ基で置換され、他の一方が無置換又は、メタクリロイルオキシ基、アクリロイルオキシ基、アルキルオキシ基、アルコキシアルキルオキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、末端にエポキシ基を有するアルキルオキシ基、ハロアルキルオキシ基、若しくはオレイルオキシ基で置換されたポリアルキレングリコール又はポリアルキレンチオグリコール重合性単量体（以下、単に「低硬度モノマー 2」ともいう。）

（III）置換若しくは非置換のアルキルアクリレート、又は置換若しくは非置換の長鎖アルキルメタクリレート（以下、単に「低硬度モノマー 3」ともいう。）

（IV）不飽和結合を有する炭化水素鎖（メタ）アクリレート（以下、単に「低硬度モノマー 4」ともいう。）

（V） 分子内に少なくとも一個のエポキシ基を有し、且つ分子内にラジカル重合性基を有しない化合物（以下、単に「低硬度モノマー 5」ともいう。）

（VI） 分子内に少なくとも一個のチオエポキシ基を有し、且つ分子内にラジカル重合性基を有しない化合物（以下、単に「低硬度モノマー 6」ともいう。）

このうち、低硬度モノマー 2、低硬度モノマー 3、及び低硬度モノマー 4 を用いるのがより好ましい。

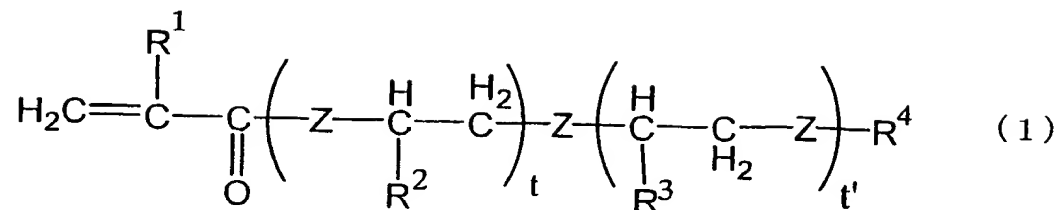
前記低硬度モノマー 1 は、重合性基としてエチレン性

不飽和基を1つ有する単量体である。ここで、エチレン性不飽和基とは、ビニル基、スチリル基、アリル基等をいう。低硬度モノマー1としては、具体的には酢酸ビニル、カプロン酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、アジピン酸ビニル、ポリエチレングリコールビニルエーテル等が挙げられる。

前記低硬度モノマー2とは、ポリアルキレングリコールまたはポリアルキレンチオグリコールの末端に存在する水酸基またはメルカプト基の一方がメタクリロイルオキシ基、アクリロイルオキシ基、ビニルベンジルオキシ基、イソプロペニルベンジルオキシ基、ビニルベンジルカルバモイル基、イソプロペニルベンジルカルバモイル基又はビニルオキシ基で置換され（すなわち、メタクリル酸、アクリル酸等と脱水縮合して停止した構造を意味する）、他の一方が無置換又は、メタクリロイルオキシ基、アクリロイルオキシ基、アルキルオキシ基、アルコキシアルキルオキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、末端にエポキシ基を有するアルキルオキシ基、ハロアルキルオキシ基、又はオレイルオキシ基で置換されたモノマーである。

具体的には下記一般式（1）

[化 1]



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ～ 2 のアルキル基であり、 R^4 は、水素原子、アルキル基、アルコキシアルキル基、アリール基、アシル基、末端にエポキシ基を有するアルキル基、メタクリロイル基、アクリロイル基、ハロアルキル基、又はオレイル基であり、Z は酸素原子又は硫黄原子であり、 t 及び t' の平均はそれぞれ独立に 0 ～ 70 であり、 R^1 がアルキル基で且つ R^4 がメタクリロイル基である場合は、 $t + t'$ は 7 ～ 70 であり、 R^1 がアルキル基で且つ R^4 がメタクリロイル基及びアクリロイル基以外の基である場合は、 $t + t'$ は 4 ～ 70 であり、 R^1 が水素原子である場合は、 $t + t'$ は 1 ～ 70 である。)、

で示される構造を有する単量体が挙げられる。

なお、上記一般式で示されるモノマーは通常分子量の異なる分子の混合物の形で得られる。このため、前記式 (1) 中アルキレンオキサイドユニットの数を表す t 及び t' は混合物全体の平均のユニット数で表す。ここ

で、 t 及び t' の平均はそれぞれ独立に $0 \sim 70$ であり、 t' が 0 のときはアルキレンオキサイドユニットは単独種を表し、 t' が 0 以外の時は、異種のアルキレンオキサイドユニットがブロック単位で繰り返すアルキレンオキサイドユニットを表す。

このような表し方をした場合、フोटクロミック性の退色速度をさらに向上させ且つレンズの成形性に特に良好な結果を与える観点からは、 R^1 がアルキル基で且つ R^4 がメタクリロイル基である場合は、 $t + t'$ の平均は $7 \sim 12$ 、特に $8 \sim 10$ であるのが好ましく、 R^1 がアルキル基で且つ R^4 がメタクリロイル基及びアクリロイル基以外の基である場合は、 $t + t'$ の平均は $4 \sim 40$ 、特に $6 \sim 23$ であるのが好ましく、 R^1 が水素原子である場合は、 $t + t'$ の平均は $1 \sim 25$ 、特に $1 \sim 10$ であるのが好ましい。

また、 R^4 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ブチル基、ヘプチル基、ノニル基、ラウリル基、ステアリル基等の炭素数 $1 \sim 25$ 、好適には、 $1 \sim 20$ のものが好ましい。アルコキシアルキル基としては、メトキシエチル基、ブトキシエチル基、メトキシノニル基、メトキシラウリル基、メトキシステアリル基等の炭素数 $1 \sim 25$ 、好適には $1 \sim 20$ のものが好ましい。アリー

ル基としては、フェニル基、ナフチル基等の炭素数 $6 \sim 14$ のものが好ましい。アシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチロニル基、ベンゾイル基等の炭素

数 1 ～ 26、好適には 1 ～ 21 のものが好ましい。末端にエポキシ基を有するアルキル基としては、グリシジル基等の上記アルキル基として例示したものの末端がエポキシ基化したものが好ましい。ハロアルキル基としては、クロロメチル基、ブロモメチル基、トリフルオロメチル基、パーフルオロヘプチル基等の炭素数 1 ～ 25、好適には 1 ～ 20 のものが好ましい。

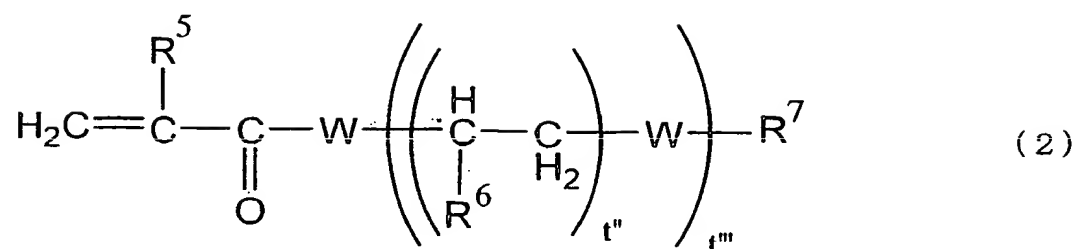
これらの中でも特に、一般式 (1) における R^1 が水素原子である場合 (アクリロイル基である場合) が、フォトクロミック特性における発色濃度や退色速度に優れる硬化体を得る観点から好ましい。さらに、一般式 (1) における R^1 が水素原子であり、 R^4 がアクリロイル基であるのが、硬化体の強度も良好であることから、より好ましい。

一方、一般式 (1) における R^1 がアルキル基である場合は、 R^4 がアルキル基、アルコキシアルキル基、アシル基、アリール基、末端にエポキシ基を有するアルキル基、ハロアルキル基、オレイル基であるのが好ましい。

また、 R^2 及び R^3 は水素原子であるのが好ましい。

本発明において、低硬度モノマー 2 としては、下記一般式 (2)

[化 2]



(式中、 R^5 及び R^6 は、上記 R^1 、 R^2 及び R^3 と同じであり、 R^7 は、上記 R^4 と同じであり、 W は上記 Z と同じであり、 t'' は 2 ～ 8 の整数であり、 R^5 がアルキル基で且つ R^7 がメタクリロイル基である場合は、 t''' は 7 ～ 40 であり、 R^5 がアルキル基で且つ R^7 がメタクリロイル基及びアクリロイル基以外の基である場合は、 t''' は 4 ～ 40 であり、 R^5 が水素原子である場合は、 t''' は 1 ～ 40 である。)

で示される構造を有する単量体も挙げられる。

ここで、 t''' は、前記前記式 (1) における t 及び t' と同様に、混合物全体におけるアルキレンオキサイドユニットの平均のユニット数を表す。

一般式 (2) において、フォトクロミック性の退色速度をさらに向上させ且つレンズの成形性に特に良好な結果を与える観点からは、 R^5 がアルキル基で且つ R^7 がメタクリロイル基である場合は、 t''' の平均は 7 ～ 12、特に 8 ～ 10 であるのが好ましく、 R^5 がアル

キル基で且つ R^7 がメタクリロイル基及びアクリロイル基以外の基である場合は、 t''' の平均は 4 ~ 40、特に 6 ~ 23 であるのが好ましく、 R^1 が水素原子である場合は、 t''' の平均は 1 ~ 25、特に 1 ~ 10 であるのが好ましい。

また、一般式 (2) において、アルキレンユニットの数を表す t'' は、2 ~ 6 であるのが特に好ましい。

これらの中でも特に、一般式 (2) における R^5 及び R^7 の関係が、前記した一般式 (2) における R^1 及び R^4 の関係と同様であるのが好ましい。

このような、低硬度モノマー 2 を具体的に例示すれば、平均分子量 526 のポリエチレングリコールメタアクリレート ($t = 10$ 、 $t' = 0$)、平均分子量 360 のポリエチレングリコールメタアクリレート ($t = 6$ 、 $t' = 0$)、平均分子量 496 のメチルエーテルポリエチレングリコールメタアクリレート ($t = 9$ 、 $t' = 0$)、平均分子量 1000 のメチルエーテルポリエチレングリコールメタアクリレート ($t = 20$ 、 $t' = 0$)、平均分子量 375 のポリプロピレングリコールメタアクリレート ($t = 5$ 、 $t' = 0$)、平均分子量 430 のポリプロピレングリコールメタアクリレート ($t = 6$ 、 $t' = 0$)、平均分子量 622 のポリプロピレングリコールメタアクリレート ($t = 9$ 、 $t' = 0$)、平均分子量 620 のメチルエーテルポリプロピレングリコールメタアクリレート ($t = 9$ 、 $t' = 0$)、平均分子量 596

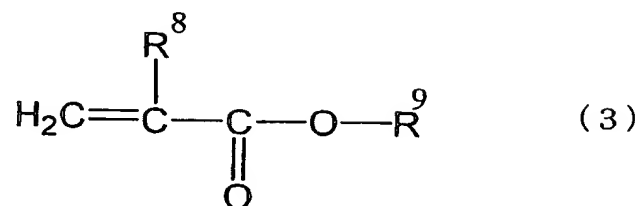
のメチルエーテルポリエチレングリコールポリプロピ
レングリコールメタアクリレート ($t = 6$ 、 $t' = 4$)、
平均分子量 566 のポリトラメチレングリコールメ
タアクリレート ($t = 7$ 、 $t' = 0$)、平均分子量 20
34 のオクチルフェニルエーテルポリエチレングリコ
ールメタクリレート ($t = 40$ 、 $t' = 0$)、平均分子
量 610 のノニルエーテルポリエチレングリコールメ
タクリレート ($t = 9$ 、 $t' = 0$)、メトキシエチルア
クリレート ($t = 1$ 、 $t' = 0$)、平均分子量 262 の
メチルエーテルポリエチレングリコールアクリレート
($t = 4$ 、 $t' = 0$)、平均分子量 482 のメチルエ
ーテルポリエチレングリコールアクリレート ($t = 9$ 、 t'
 $= 0$)、平均分子量 582 のメチルエーテルポリエチレ
ングリコールポリプロピレングリコールアクリレート
($t = 6$ 、 $t' = 4$)、平均分子量 640 のメチルチオ
エーテルポリエチレンチオグリコールメタクリレート
($t = 7$ 、 $t' = 0$)、平均分子量 630 のパーフルオ
ロヘプチルエチレングリコールメタクリレート ($t = 4$ 、
 $t' = 0$)、平均分子量 538 のグリシジルポリエチレ
ングリコールメタクリレート ($t = 9$ 、 $t' = 0$)、ア
セチルオキシエチルアクリレート ($t = 1$ 、 $t' = 0$)、
フェノキシエチルアクリレート ($t = 1$ 、 $t' = 0$)、
ベンジルオキシエチルアクリレート ($t = 1$ 、 $t' = 0$)、
平均分子量 524 のアセチルポリエチレングリコール
メタクリレート ($t = 9$ 、 $t' = 0$)、平均分子量 56

6 のブチリルポリエチレングリコールメタクリレート ($t = 9$ 、 $t' = 0$)、平均分子量 586 のベンゾイルポリエチレングリコールメタクリレート ($t = 9$ 、 $t' = 0$)、平均分子量 689 のノニルベンゾイルポリエチレングリコールメタクリレート ($t = 9$ 、 $t' = 0$)、平均分子量 568 のブトキシメチルエーテルポリエチレングリコールメタクリレート ($t = 9$ 、 $t' = 0$)、平均分子量 875 のポリエチレングリコールジメタアクリレート ($t = 16$ 、 $t' = 0$)、平均分子量 650 のポリテトラメチレングリコールジメタアクリレート ($t = 7$ 、 $t' = 0$)、平均分子量 1400 のポリテトラメチレングリコールジメタアクリレート ($t = 17$ 、 $t' = 0$)、平均分子量 560 のポリプロピレングリコールジメタクリレート ($t = 7$ 、 $t' = 0$)、平均分子量 214 のポリエチレングリコールジアクリレート ($t = 2$ 、 $t' = 0$)、平均分子量 258 のポリエチレングリコールジアクリレート ($t = 3$ 、 $t' = 0$)、平均分子量 302 のポリエチレングリコールジアクリレート ($t = 4$ 、 $t' = 0$)、平均分子量 522 のポリエチレングリコールジアクリレート ($t = 9$ 、 $t' = 0$)、平均分子量 272 のポリエチレングリコールメタクリレートアクリレート ($t = 3$ 、 $t' = 0$)、平均分子量 536 のポリエチレングリコールメタクリレートアクリレート ($t = 9$ 、 $t' = 0$) 等を挙げることができる。

前記低硬度モノマー 3 は、置換若しくは非置換のアル

キル基を有するアクリレート、又は置換若しくは非置換の長鎖アルキル基を有するメタクリレートであり、例えば、下記一般式(3)

[化3]



(但し、式中の R^8 は水素原子又はメチル基であり、 R^9 は、 R^8 が水素原子であるときは、置換若しくは非置換の炭素数1～40のアルキル基であり、 R^8 がメチル基であるときは、置換若しくは非置換の炭素数8～40のアルキル基である。)

で示される化合物が使用できる。

ここで、 R^9 の置換アルキル基としては、クロロメチル基、クロロエチル基、フルオロメチル基、パーフルオロヘプチル基等のハロアルキル基やグリシジル基等の末端にエポキシ基を有するアルキル基、さらにはメトキシメチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基等のアルコキシアルキル基が挙げられる。

これらアルキルアクリレート又は長鎖アルキルメタアクリレートの中でも、原料入手の容易さから、上記式

において R^8 が水素原子である場合は、 R^9 は炭素数 1 ～ 20 の置換若しくは非置換のアルキル基であるものが好適であり、 R^8 メチル基である場合は、 R^9 が置換若しくは非置換の炭素数 8 ～ 25 のアルキル基であるものが好適である。また、フォトクロミック特性における発色濃度や退色速度に優れる硬化体を得る観点からは、 R^8 は水素原子であるのがより好ましい。

このような化合物を具体的に例示すると、ステアリルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、グリシジルアクリレートを挙げることができる。

前記低硬度モノマー 4 としては、炭化水素鎖中に不飽和結合を有する炭化水素鎖（メタ）アクリレートであれば特に限定されず、例えば、オレイルメタクリレート、ネロールメタクリレート、ゲラニオールメタクリレート、リナロールメタクリレート、ファルネソールメタクリレート等の炭化水素鎖の炭素数が 6 ～ 25 の（メタ）アクリレートをあげることができる。

前記低硬度モノマー 5 である分子内に少なくとも一個のエポキシ基を有し、且つ分子内にラジカル重合性基を有しない化合物としては、(i) 1 価、2 価、或いは 3 価アルコール等のアルコール性水酸基含有化合物、またはフェノール、ヒドロキノン等のフェノール性水酸基含有化合物とエピクロルヒドリンとの反応生成物、若しくは

は(ii)安息香酸、テレフタル酸等のカルボン酸とエピクロルヒドリンとの反応生成物等を挙げることができる。このような化合物を具体的に例示すると、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールオリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルビスフェノール A または水添ビスフェノール A のプロピレンオキシド付加物等を挙げることができる。

前記低硬度モノマー 6 である分子内に少なくとも一個のチオエポキシ基を有し、且つ分子内にラジカル重合性基を有しない化合物としては、(i) 1 価、2 価、3 価チオール等のチオール性水酸基含有化合物、またはチオフェノール、チオハイドロキノン等のチオフェノール性水酸基含有化合物とチオエピクロルヒドリンとの反応生成物、若しくは(ii)あるいはチオ安息香酸、チオテレフタル酸等のチオカルボン酸とチオエピクロルヒドリンとの反応生成物等を挙げることができる。このような化合物を具体的に例示すると、エチレンチオグリコールチオグリシジルエーテル、プロピレンチオグリコールチオグリシジルエーテル、チオグリセロールポリチオグリシジルエーテル、チオジグリセロールポリチオグリシジル

エーテル、チオソルビトールチオグリシジルエーテル、ポリエチレンチオグリコールチオジグリシジルエーテル、ポリプロピレンチオグリコールチオジグリシジルエーテル、チオビスフェノール A またはチオ水添ビスフェノール A のチオプロピレンオキシド付加物等を挙げるることができる。

本発明の硬化性組成物では、上記低硬度モノマーと共に、単独重合したときに得られる重合体の L スケールロックウエル硬度が 60 以上である 2 官能及び多官能性重合性単量体（以下、これらを併せて「高硬度モノマー」ともいう）を併用する。それにより、得られる硬化体は、前記発色速度及び退色速度に関する優れたフォトクロミック特性を保持しつつ、硬度や耐熱性等の基本特性にも優れるものになる。なお、L スケールロックウエル硬度の確認方法については前記した低硬度モノマーと同様である。

ここで、重合性基としては、重合性を示す基であれば特に限定されないが、ラジカル重合性を示す基が好ましく、メタクリロイル基、アクリロイル基、ビニル基、アリル基等を挙げるることができる。中でもメタクリロイル基、アクリロイル基が特に好適である。

B) 高硬度モノマー 1 :

高硬度モノマーのうち、単独重合したときに得られる重合体の L スケールロックウエル硬度が 60 以上である 3 官能以上の多官能性重合性単量体（以下、単に「高

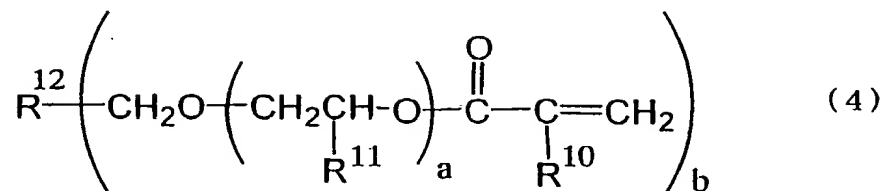
硬度モノマー 1」ともいう)としては、単独重合して得られるホモポリマーの L スケールロックウエル硬度が 60 以上となる分子内に重合性基を 3 個以上有する重合性単量体であれば特に限定されず公知のものが何ら制限なく使用できる。工業的な入手のしやすさから分子中に重合性基を 3 ～ 6 個有するものが好ましい。

該高硬度モノマー 1 を使用することにより、得られる硬化体は、硬度や耐熱性等の基材特性が著しく向上する。かかる効果をより顕著に発揮させる観点からは、高硬度モノマー 1 は、L スケールロックウエル硬度が 80 ～ 130 のものを用いるのがより好ましい。

好適に使用できる高硬度モノマー 1 としては、トリメタクリレート誘導体、トリアクリレート誘導体、テトラメタクリレート誘導体、テトラアクリレート誘導体、トリイソシアネート誘導体、テトライソシアネート誘導体、トリオール誘導体、トリチオール誘導体、テトラチオール誘導体、トリエポキシ誘導体、トリウレタンメタアクリレート誘導体、テトラウレタンメタアクリレート誘導体、ヘキサウレタンメタアクリレート誘導体、トリビニル誘導体、テトラビニル誘導体、トリアリル誘導体等を挙げることができ、中でもメタクリロイル基又はアクリロイル基を有するものとしてトリメタクリレート誘導体、トリアクリレート誘導体、テトラメタクリレート誘導体、テトラアクリレート誘導体、トリウレタンメタアクリレート誘導体、テトラウレタンメタアクリレート誘

導体、ヘキサウレタンメタアクリレート誘導体等が好ましい。

さらにこれらの中でも、原料入手のしやすさおよび硬化体硬度の調整のしやすさの観点から、下記一般式(4)
[化4]



(式中、 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 2 のアルキル基(すなわち、メチル基又はエチル基)であり、 R^{12} は 3 ~ 6 価の有機残基であり、 a は平均が 0 ~ 3 であり、 b は 3 ~ 6 の整数である。)

で示される多官能性重合性単量体を使用するのが特に好ましい。

上記一般式中の R^{12} は 3 ~ 6 価の有機残基であり、具体的には、ポリオールから誘導される基、又は 3 ~ 6 価の炭化水素基或いはウレタン結合を含む有機基が挙げられる。

好適に使用できる前記一般式(4)で示される多官能性ラジカル重合性単量体を具体的に例示すると、トリメ

チロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントリメタクリレート、テトラメチロールメタンtriaクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリエチレングリコールトリメタクリレート、トリメチロールプロパントリエチレングリコールtriaクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、トリウレタンオリゴマーテトラアクリレート、ウレタンオリゴマーヘキサメタクリレート等を挙げることができる。これら多官能性重合性単量体は2種以上混合して使用してもよい。

C) 高硬度モノマー 2 :

高硬度モノマーのうち、単独重合したときに得られる重合体のLスケールロックウェル硬度が60以上である2官能性重合性単量体（以下、単に「高硬度モノマー2」ともいう）としては、単独重合して得られるホモポリマーのLスケールロックウェル硬度が60以上となる分子内に重合性基を2個有する重合性単量体であれば特に限定されず公知のものが何ら制限なく使用できる。

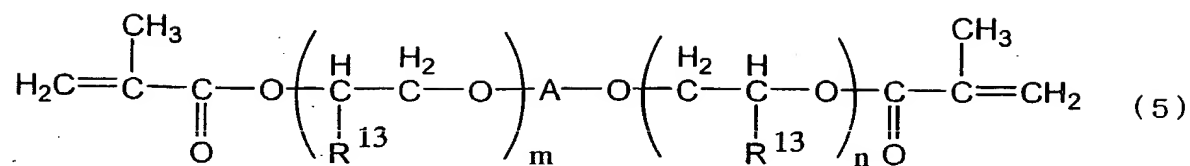
該高硬度モノマー 2 は、得られる硬化体に、耐衝撃性等を付与し、且つ前記退色速度等のフォトクロミック性をバランス良く保持する効果を有する。かかる効果をより顕著に発揮させる観点からは、低硬度モノマー 2 は、レスケールロックウエル硬度が 65 ～ 120 のものを用いるのがより好ましい。

好適に使用できる 2 官能性重合性単量体としては、ジメタクリレート誘導体、ジアクリレート誘導体、ジビニル誘導体、ジアリル誘導体、ジシアノ誘導体、ジオール誘導体、ジチオール誘導体、ウレタンジメタクリレート誘導体、ウレタンジアクリレート誘導体、ジエポキシ誘導体等を挙げることができ、中でもメタクリロイル基又はアクリロイル基を有するものとしてジメタクリレート誘導体、ジアクリレート誘導体、ウレタンジメタクリレート誘導体、ウレタンジアクリレート誘導体等、ジビニル基を有するものとして、ジビニル誘導体等が好ましい。

さらにこれらの中でも原料入手及び硬度調節の容易さの観点から下記一般式 (5) ～ (8) で示される化合物、ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル等が好適であり、本発明の目的を良好に達成する観点からは、特に、上記一般式 (5) ～ (8) で示される化合物が好ましい。

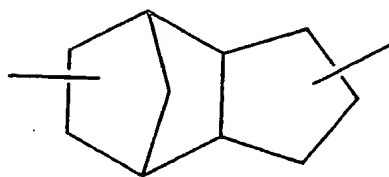
一般式 (5) で示される化合物は、下記のものである。

[化 5]



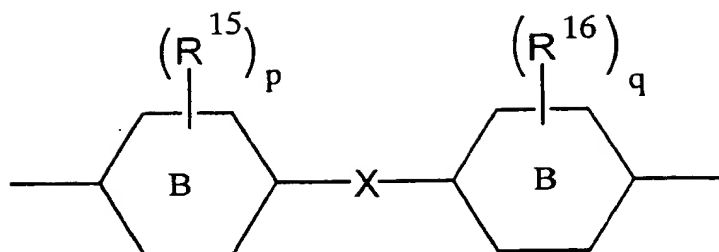
(式中、 R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ～ 2 のアルキル基であり、A は直鎖状或いは分岐状のアルキレン基、置換もしくは非置換のフェニレン基、下記式

[化 6]



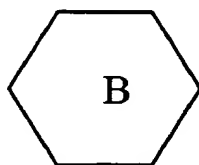
で示される基、又は下記式

[化 7]



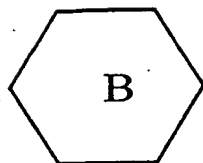
(式中、 R^{15} 及び R^{16} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、塩素原子、又は臭素原子であり、 p および q は、それぞれ独立に、0 ～ 4 の整数であり、下記式

[化 8]



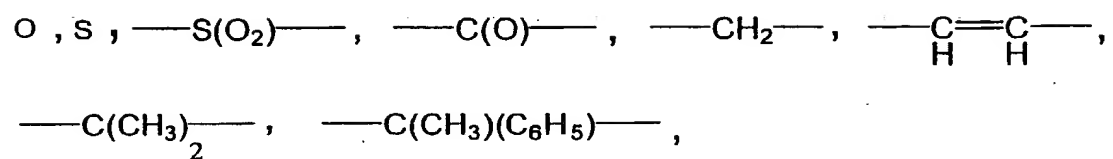
で示される環は、ベンゼン環又はシクロヘキサン環であり、下記式

[化 9]



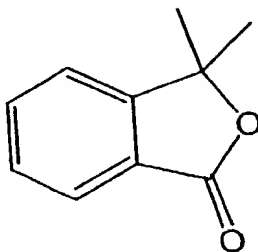
で示される環がベンゼン環であるときには、Xは、下記

[化 1 0]



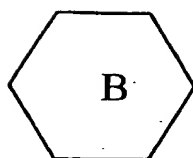
に示される何れかの基、又は下記式

[化 1 1]



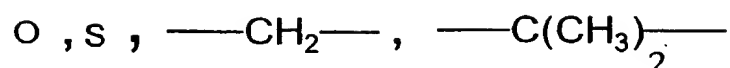
で示される基であり、下記式

[化 1 2]



で示される環がシクロヘキサン環であるときには、Xは、
下記

[化 1 3]



に示される何れかの基であり、m および n はそれぞれ 1
以上であり、m + n の平均は 2 ~ 6 である。）

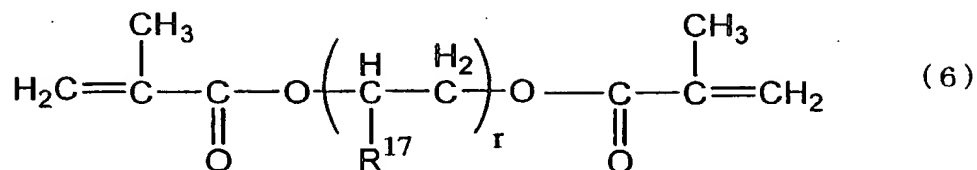
ここで、上記一般式 (5) において、A で示される直鎖状或いは分岐状のアルキレン基としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ネオペンチレン基、ヘキシレン基、ノニリレン基等の炭素数 2 ~ 9 のものが好ましい。また、A で示されるフェニレン基の置換基としては、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基（即ち、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等）、塩素原子、又は臭素原子等が好ましい。

なお、前記一般式 (5) で示される 2 官能性重合性単量体は、通常、m 及び n が異なる分子の混合物の形で得

られるため、前記式において m 及び n は平均値で記載した。

また、一般式 (6) で示される化合物は、下記のものである。

[化 1 4]



(式中、 R^{17} は水素原子又は炭素数 1 ～ 2 のアルキル基であり、 r の平均は 1 ～ 6 である。)

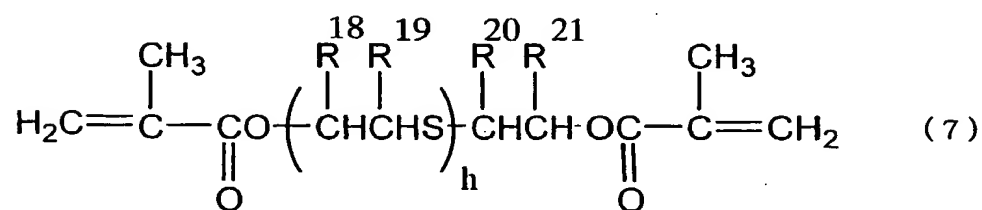
上記一般式 (6) で示される 2 官能重合性単量体においても、 r は平均値で示した。

上記式 (5) 又は式 (6) で示される 2 官能重合性単量体を具体的に例示すれば、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、テトラプロピレングリコールジメタクリレート、ノナエチレングリコールジメタクリレート、ノナプロピレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールビスグリシジルメタクリレート、ビスフェノール A ジメタクリレート、2,

2-ビス(4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、1,4-ブチレンジグリコールチレンジメタクリレート、1,9-ノニレンジグリコールジメタクリレート、ネオペンチレンジグリコールジメタクリレート、ビス(2-メタクリロイルオキシエチルチオエチル)スルフィド等を挙げることができる。

また、一般式(7)で示される化合物は、下記のものである。

[化15]



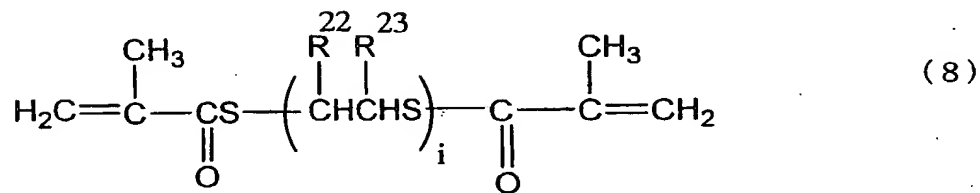
(但し、式中、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、及び R^{21} はそれぞれ同一または異なる水素原子又はメチル基であり、 h は1～10の整数である。)

上記式(7)の2官能重合性単量体を具体的に例示すれば、ビス(メタクリロイルオキシエチル)スルフィド、ビス(アクリロイルオキシエチル)スルフィド、1,2-ビス(メタクリロイルオキシエチルチオ)エタン、1,

2-ビス(アクリロイルオキシエチル)エタン、ビス(2-メタクリロイルオキシエチルチオエチル)スルフィド、ビス(2-アクリロイルオキシエチルチオエチル)スルフィド、1,2-ビス(メタクリロイルオキシエチルチオエチルチオ)エタン、1,2-ビス(アクリロイルオキシエチルチオエチルチオ)エタン、1,2-ビス(メタクリロイルオキシイソプロピルチオイソプロピル)スルフィド、1,2-ビス(アクリロイルオキシイソプロピルチオイソプロピル)スルフィド等を挙げることができる。

さらに、一般式(8)で示される化合物は、下記のものである。

[化16]



(但し、式中、 R^{22} 及び R^{23} はそれぞれ同一または異なる水素原子又はメチル基であり、 i は1～10の整数である。)

上記式(8)の2官能重合性単量体を具体的に例示すれば、1,2-ビス(メタクリロイルチオ)エタン、ビ

ス（２－メタクリロイルチオエチル）スルフィド、ビス（２－メタクリロイルチオエチルチオエチル）スルフィド等を挙げることができる。

上記一般式（７）及び一般式（８）で示される化合物は、得られる硬化体を高屈折率、具体的には屈折率が１．５６以上で、アッペ数の高いものにすることができるため、フォトクロミックレンズ等を得る場合には好適である。

硬化性組成物：

本発明において、前記低硬度モノマー、高硬度モノマー１及び高硬度モノマー２は、共重合させて得られる硬化体のＬスケールロックウエル硬度が６０以上、好適には６５以上、特に好適には７０～１１０になるような組成で混合する。ここで、硬化体のＬスケールロックウエル硬度の確認方法は、前記した低硬度モノマーの場合と同様である。

硬化体のＬスケールロックウエル硬度が上記値になる組成範囲は、使用する各モノマーの種類によって異なり一概には限定できないが、一般には、その硬化体が良好なフォトクロミックス特性および基材特性を発現するために、両モノマーの合計質量を基準として、低硬度モノマーが１～５０質量％、特に２～３０質量％、高硬度モノマーが５０～９９質量％、特に７０～９８質量％であるのが好適である。

さらに、高硬度モノマー全体の質量を基準として、高

硬度モノマー 1 が 2 ～ 50 質量%、特に 2 ～ 40 質量%、高硬度モノマー 2 が 50 ～ 98 質量%であるのが、硬化体の硬度や耐熱性を向上させる観点からより好適である。

また、本発明の硬化性組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲内で、低硬度モノマー及び高硬度モノマーに加えて他の重合性単量体（以下、任意モノマーともいう。）を必要に応じて添加することができる。

これら他の重合性単量体（以下、任意モノマーともいう。）を具体的に例示すると、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸；メタクリル酸メチル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等のアクリル酸及びメタクリル酸エステル化合物；フマル酸ジエチル、フマル酸ジフェニル等のフマル酸エステル化合物；メチルチオアクリレート、ベンジルチオアクリレート、ベンジルチオメタクリレート等のチオアクリル酸及びチオメタクリル酸エステル化合物；スチレン、クロロスチレン、メチルスチレン、ビニルナフタレン、 α -メチルスチレンダイマー、ブロモスチレン等のビニル化合物；などの重合性単官能単量体が挙げられる。

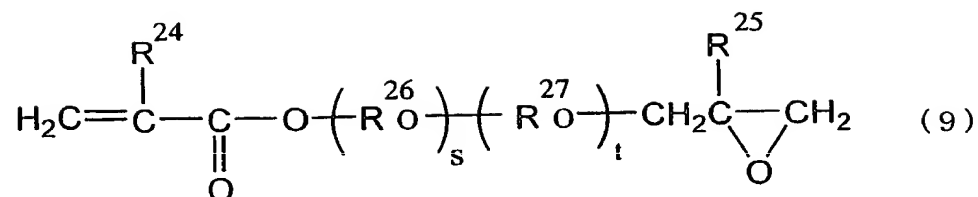
上記任意モノマーは単独または複数種類を混合して添加することができ、その添加量は、低硬度モノマーと高硬度モノマーの合計量 100 重量部に対して通常 40 重量部以下、好ましくは 30 重量部以下である。

本発明では、硬化体のフォトクロミック特性について、優れた発色感度及び退色速度を有し且つ該フォトクロミック性が優れた耐久性を有するものにする観点から、硬化性組成物に含まれる全重合性単量体中に、少なくとも１個のエポキシ基を有する重合性単量体を０．０１～４０質量％、好適には０．１～３０質量％含有させるのが好ましい。

この場合、該少なくとも１個のエポキシ基を有する重合性単量体は、前記低高度モノマー、高硬度モノマー１及び高硬度モノマー２のいずれかにおいて、該要件を満足するモノマーを用いて含ませても良いし、任意モノマーとして含ませても良い。例えば、前記低高度モノマーの少なくとも一部として、低硬度モノマー５及び低硬度モノマー６を用いることにより満足させても良い。

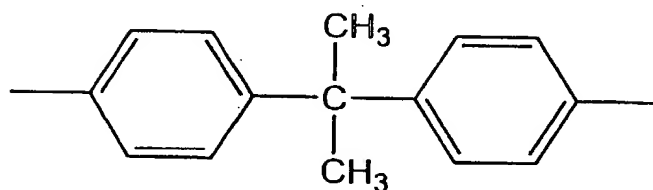
本発明において、上記少なくとも１個のエポキシ基を有する重合性単量体として特に好ましいものは、下記一般式（９）

[化 1 7]



(式中、 R^{24} 及び R^{25} は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、 R^{26} 及び R^{27} は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基で置換されていても良い炭素数 1 ～ 4 のアルキレン基、又は

[化 1 8]



であり、 s 及び t の平均は、それぞれ 0 ～ 20 である。)で示される化合物である。

ここで、 R^{26} 及び R^{27} で示されるアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等が挙げられる。また、 s 及び t は平均値で示した。

この一般式 (9) で示される化合物の内、上記 $R^{2,4}$ が水素原子である化合物及び $R^{2,4}$ がメチル基であり、且つ $s + t$ が 4 ~ 20 の化合物は、通常、単独重合したときに得られる重合体の L スケールロックウエル硬度が 40 以下になるため、これらは前記低硬度モノマーとして単独又は他の低硬度モノマーと併用して含有させるのが好ましい。特に、前記低高度モノマー 2 における末端のヒドロキシ基又はメルカプト基の一方が末端にエポキシ基を有するアルキルオキシ基である化合物、又は低硬度モノマー 3 における置換アルキル基が末端にエポキシ基を有するアルキル基である置換アルキルアクリレートとして含有させるのが良好である。こうした一般式 (9) で示される化合物としては、例えばグリシジルアクリレート、メチレングリシジルアクリレート、エチレングリシジルアクリレート、プロピレングリシジルメタクリレート、平均分子量 406 のポリエチレングリコールグリシジルメタクリレート、平均分子量 538 のポリエチレングリコールグリシジルメタクリレート、平均分子量 1022 のポリエチレングリコールグリシジルメタクリレート、平均分子量 664 のポリプロピレングリコールグリシジルメタクリレート等が挙げられる。このうちグリシジルアクリレートが特に好ましい。

また、一般式 (9) で示される化合物の内、上記 $R^{3,2}$ がメチル基であり、且つ $s + t$ が 0 ~ 3 の化合物は、通常、前記単独重合したときに得られる重合体の L スケ

ールロックウエル硬度が60以上になるため、これらは前記高硬度モノマー2として単独又は他の高硬度モノマー2と併用して含有させるのが好ましい。前記フォトクロミック特性を特に優れたものにする観点から、前記一般式(5)～(8)で示される化合物と併用するのが最も好ましい。こうした一般式(9)で示される化合物としては、グリシジルメタクリレート、メチレングリシジルメタクリレート、エチレングリシジルメタクリレート、プロピレングリシジルメタクリレート、ジエチレングリシジルメタクリレート等が挙げられる。このうちグリシジルメタクリレートが特に好ましい。

その他、一般式(9)で示される化合物において、上記低硬度モノマーにも高硬度モノマー2にも属しない化合物としては、ブチレングリシジルメタクリレート等が挙げられる。

D) フォトクロミック化合物：

本発明の硬化性組成物で使用されるフォトクロミック化合物は、公知のフォトクロミック化合物を何ら制限なく使用することができる。例えば、フルギミド化合物、スピロオキサジン化合物、クロメン化合物等のフォトクロミック化合物がよく知られており、本発明においては、これらのフォトクロミック化合物を使用することができるが、特にその分子量が540以上のフォトクロミック化合物を用いた場合に、良好なフォトクロミック特性が発現でき好適である。

上記のフルギミド化合物、スピロオキサジン化合物およびクロメン化合物としては、例えば特開平 2 - 2 8 1 5 4 号公報、特開昭 6 2 - 2 8 8 8 3 0 公報、P C T 国際特許出願 9 4 / 2 2 8 5 0 号明細書、P C T 国際特許出願 9 6 / 1 4 5 9 6 号明細書など記載されている化合物が好適に使用できる。

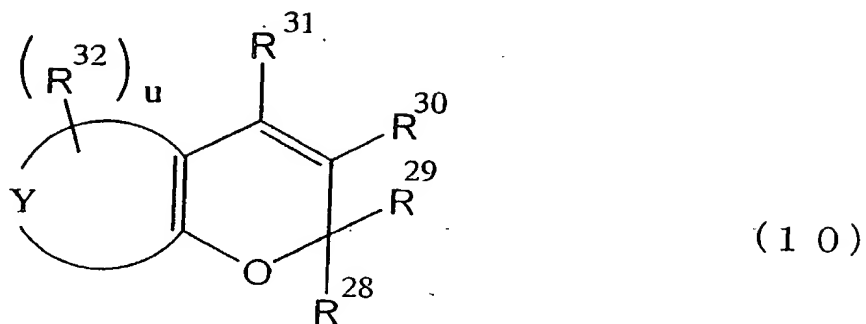
また、優れたフォトクロミック性を有する化合物として本発明者等が新たに見出し、特許出願中の化合物（特願平 9 - 2 0 7 8 7 1 号、特願平 1 1 - 2 3 1 1 0 号、特願平 1 1 - 2 7 9 5 9 号、特願平 1 1 - 2 7 9 6 1 号、特願平 1 1 - 2 7 9 6 0 号、特願平 1 1 - 1 4 0 8 3 6 号、特願平 1 1 - 1 4 4 0 7 2 号、特願平 1 1 - 1 5 0 6 9 0 号、特願平 1 1 - 1 4 4 0 7 4 号、特願平 1 1 - 1 5 6 2 7 0 号、特願平 1 1 - 1 5 4 2 7 2 号、特願平 1 1 - 1 8 8 1 4 6 号、特願平 1 1 - 1 8 8 9 0 2 号等）も好適に使用することができる。

これらフォトクロミック化合物の中でも、クロメン化合物は、フォトクロミック特性の耐久性が他のフォトクロミック化合物に比べて高く、さらに本発明によるフォトクロミック特性の発色濃度および退色速度の向上が他のフォトクロミック化合物に比べて特に大きいため好適に使用することができる。さらにこれらクロメン化合物中でもその分子量が 5 4 0 以上の化合物は、本発明によるフォトクロミック特性の発色濃度および退色速度の向上が他のクロメン化合物に比べて著しいため特

に好適に使用することができる。

本発明において好適に使用できるクロメン化合物としては、下記一般式(10)で示される化合物が挙げられる。

[化19]



{式中、下記式(11)}

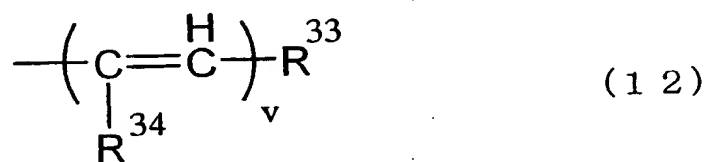
[化20]



で示される基は、置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基、または置換もしくは非置換の不飽和複素環基であり、 R^{30} 、 R^{31} および R^{32} は、水素原子、アルキル基、

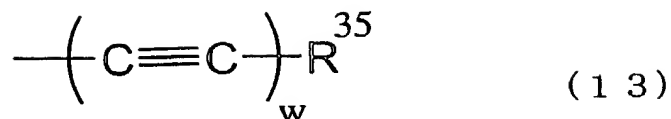
アルコキシ基、アラルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、置換もしくは非置換のアリール基、ハロゲン原子、アラルキル基、ヒドロキシ基、置換もしくは非置換のアルキニル基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子とピラン環もしくは前記式(10)で示される基の環とが結合する置換もしくは非置換の複素環基、又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基であり、 u は0～6の整数であり、 R^{28} 、および R^{29} は、それぞれ独立に、下記式(12)

[化21]



(式中、 R^{33} は、置換もしくは非置換のアリール基、または置換もしくは非置換のヘテロアリール基であり、 R^{34} は、水素原子、アルキル基、またはハロゲン原子であり、 v は1～3の整数である。)で示される基、下記式(13)

[化 2 2]



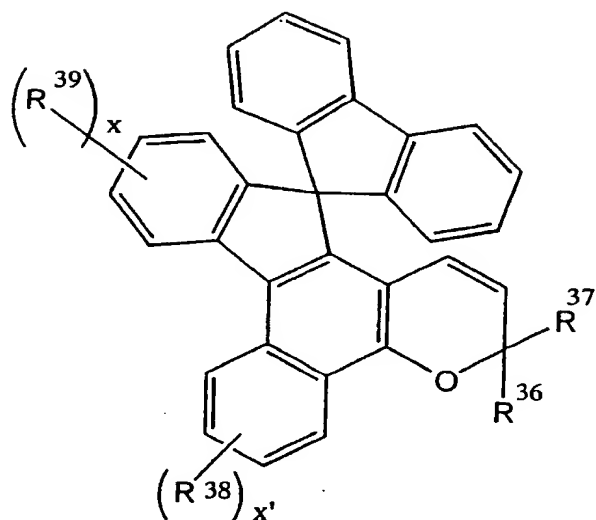
(式中、 R^{35} は、置換もしくは非置換のアリール基、または置換もしくは非置換のヘテロアリール基であり、 w は1～3の整数である。)で示される基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換のヘテロアリール基、又はアルキル基であるか、又は R^{28} と R^{29} とが一緒になって、脂肪族炭化水素環もしくは芳香族炭化水素環を構成していてもよい。}

ここで、 $\text{R}^{30} \sim \text{R}^{32}$ の置換基は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基のアルコキシ基、フェノキシ基、ナフトキシ基等のアラルコキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の置換アミノ基、モルホリノ基、ピペリジノ基、ピロリジノ基、ピペラジノ基、インドリノ基等の複素環基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等のアリール基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、エチニル基、2-プロピニル基等のアルキニル基が挙げられる。また、上記式(12)、上記式(13)または上述の R^{28} 、および R^{29} にて説明し

た置換アリール基または置換ヘテロアリール基における置換基は該 $R^{30} \sim R^{32}$ と同義の置換基が適用される。

さらに好適なクロメン化合物は、次の一般式 (14) ~ (19) で示される化合物である。

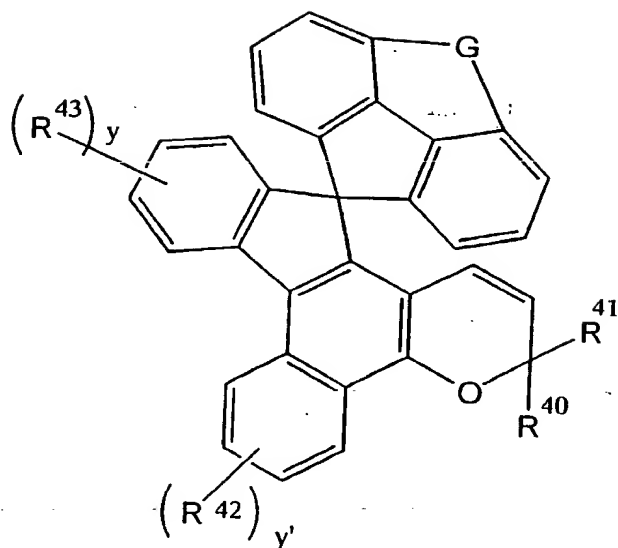
[化 23]



(14)

{ 但し、式中の R^{36} 、 R^{37} はそれぞれ前記式 (10) で述べた R^{28} および R^{29} と同義であり、 R^{38} 、 R^{39} は前記式 (10) で述べた R^{30} 、 R^{31} および R^{32} と同義であり、 x 及び x' はいずれも 0 ~ 4 の整数である。 }

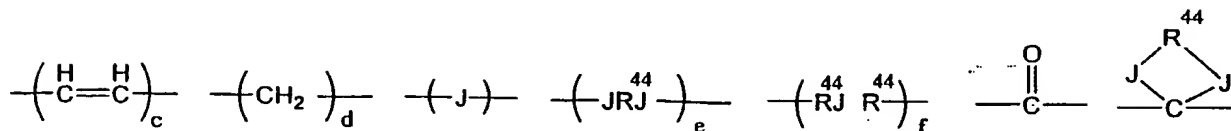
[化 2 4]



(1 5)

{ 但し、式中の R^{40} 、 R^{41} は前記式 (1 0) で述べた R^{28} および R^{29} と同義であり、 R^{42} 、 R^{43} は前記式 (1 0) で述べた R^{30} 、 R^{31} および R^{32} と同義であり、 y 及び y' はいずれも 0 ~ 4 の整数であり、 G は、下記式

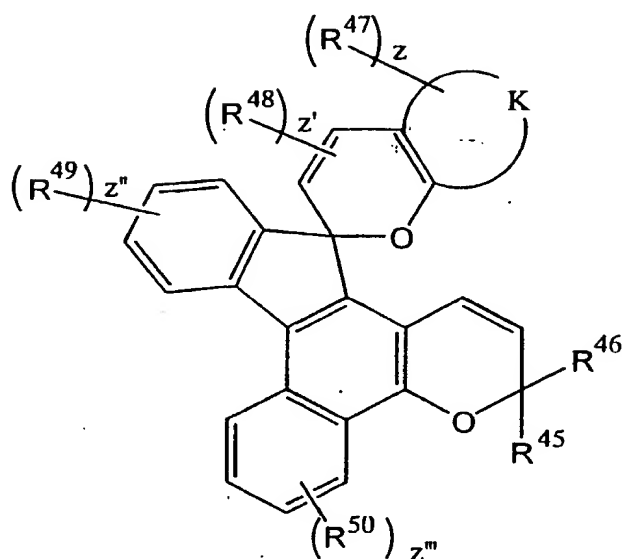
[化 2 5]



(式中 J は、酸素原子または硫黄原子であり、 R^{44} は、

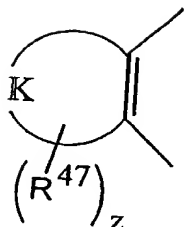
炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基であり、c、d、e および f は、いずれも 1 ～ 4 の整数である。) で示されるいずれかの基である。) }

[化 2 6]



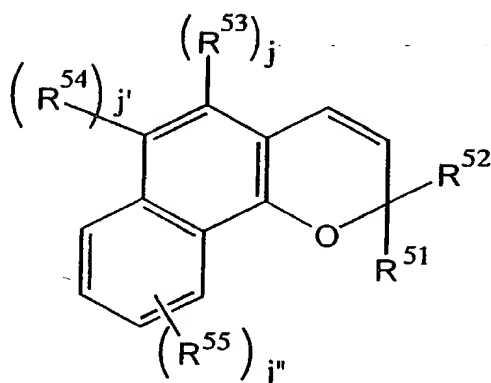
{ 但し、式中の R^{45} 、 R^{46} は前記式 (10) で述べた R^{28} および R^{29} と同義であり、 R^{47} 、 R^{48} 、 R^{49} および R^{50} は前記式 (10) で述べた R^{30} 、 R^{31} および R^{32} と同義であり、 z は 0 ～ 6 の整数であり、 z' 、 z'' 、及び z''' はいずれも 0 ～ 4 の整数であり、下記式

[化 2 7]



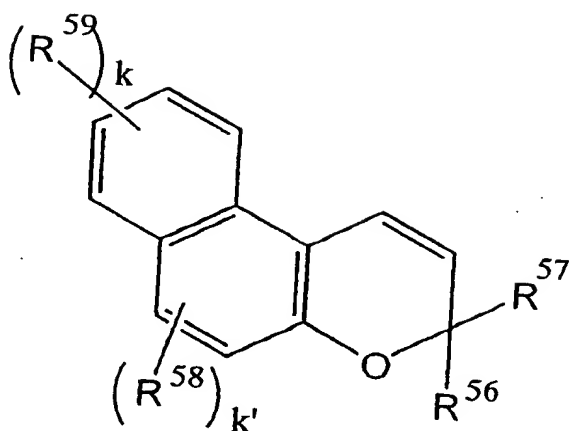
は、置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基、または置換もしくは非置換の不飽和複素環基である。}

[化 2 8]



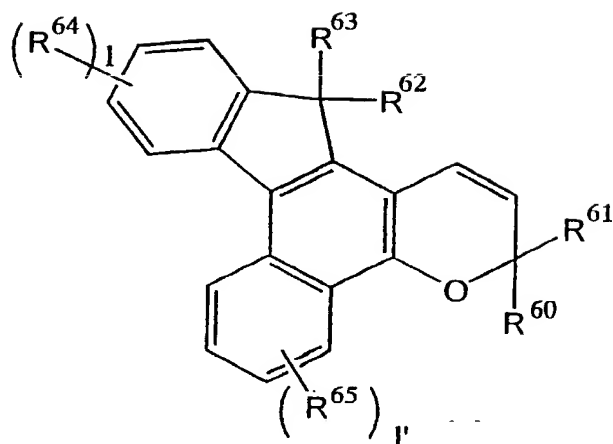
{ 但し、式中の R^{51} 、 R^{52} は前記式 (10) で述べた R^{28} および R^{29} と同義であり、 R^{53} 、 R^{54} および R^{55} は前記式 (10) で述べた R^{30} 、 R^{31} および R^{32} と同義であり、 j 及び j' は 0 又は 1 であり、 j'' は 0 ~ 4 の整数である。 }

[化 2 9]



(但し、式中の R^{56} 、 R^{57} は前記式 (10) で述べた R^{28} および R^{29} と同義であり、 R^{58} 、 R^{59} は前記式 (10) で述べた R^{30} 、 R^{31} および R^{32} と同義であり、 k は 0 ~ 2 の整数であり、 k' は 0 ~ 4 の整数である。)

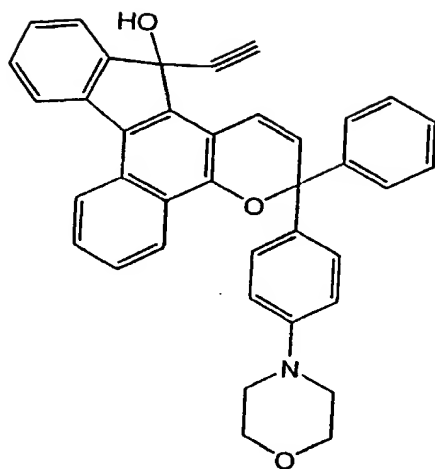
[化 3 0]



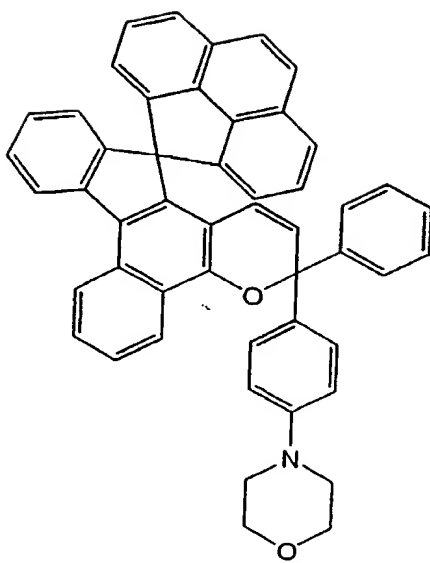
{ 但し、式中の R⁶⁰、R⁶¹ は前記式 (10) で述べた R²⁸ および R²⁹ と同義であり、R⁶²、R⁶³、R⁶⁴ および R⁶⁵ は、前記式 (10) で述べた R³⁰、R³¹ および R³² と同義であり、1 及び 1' はいずれも 0 ~ 4 の整数である。 }

さらに好ましい本発明のクロメン化合物を具体的に例示すると下記構造のクロメン化合物を挙げることができる。

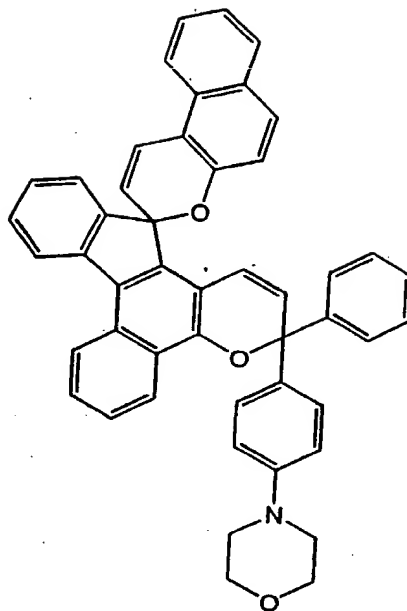
[化 3 1]



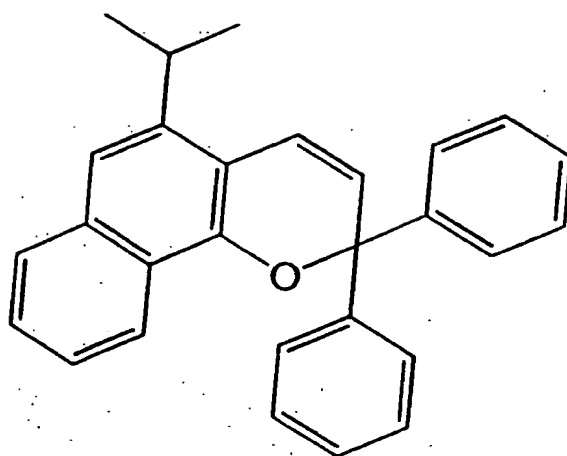
[化 3 2]



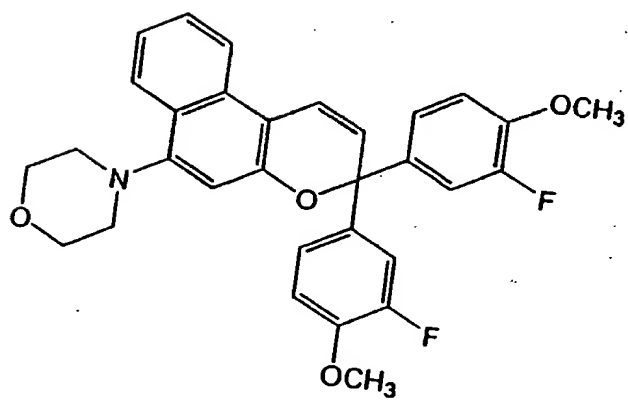
[化 3 3]



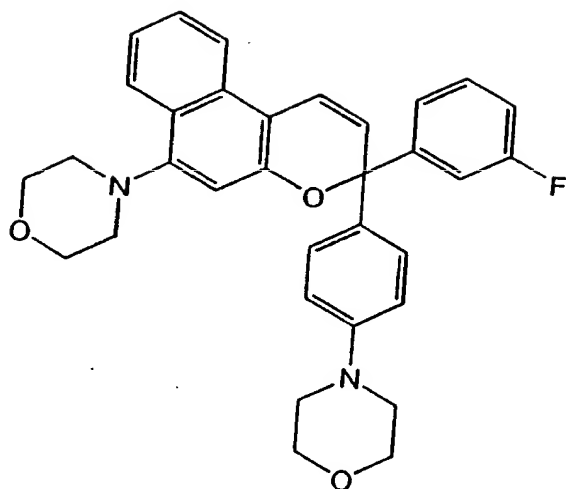
[化 3 4]



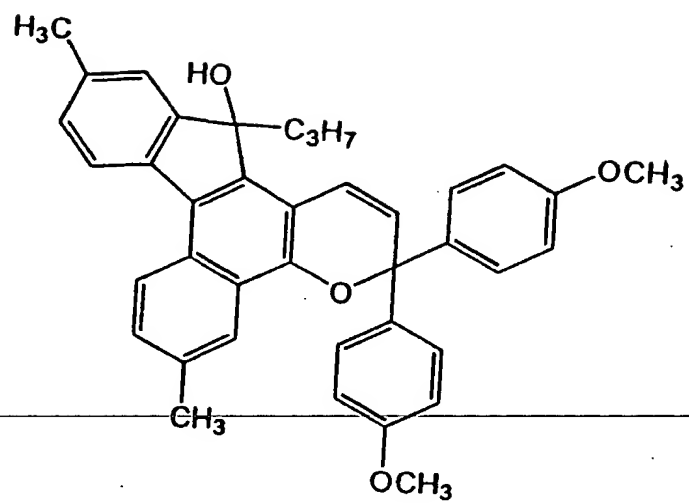
[化 3 5]



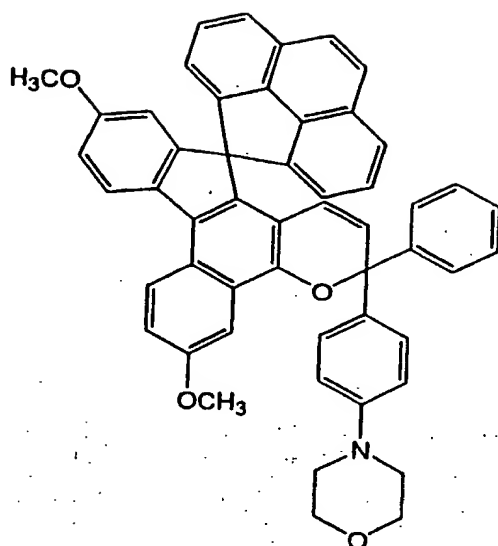
[化 3 6]



[化 3 7]



[化 3 8]



本発明の硬化性組成物において、フォトクロミック化合物の添加量は特に限定されないが、一般的には、必要に応じて配合される任意モノマーを含めた全重合性単量体 100 重量部に対して、0.001～5 重量部、好ましくは 0.005～1 重量部、さらに好ましくは 0.01～0.5 重量部の範囲である。フォトクロミック化合物の添加量が 0.001 重量部以下では発色濃度が低くなることがあり、5 重量部以上では重合性単量体に十分に溶解しないため不均一となり、発色濃度のむらが生じることがある。

他の配合成分：

本発明の硬化性組成物には、フォトクロミック化合物の耐久性の向上、発色速度の向上、退色速度の向上や成形性の向上のために、さらに界面活性剤、酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色防止剤、帯電防止剤、蛍光染料、染料、顔料、香料等の添加剤を添加しても良い。添加するこれら添加剤としては、公知の化合物が何ら制限なく使用される。

例えば、界面活性剤としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系の何れも使用できるが、重合性単量体への溶解性からノニオン系界面活性剤を用いるのが好ましい。好適に使用できるノニオン正解面活性剤を具体的に挙げると、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、デカグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール・ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンフィトステロール・フィトスタノール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油・硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンラノリン・ラノリンアルコール・ミツロウ誘導体、ポリオキシエチレンアルキルアミン・脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルホル

ムアルデヒド縮合物、単一鎖ポリオキシエチレンアルキルエーテル等を挙げることができる。界面活性剤の使用に当たっては、2種以上を混合して使用しても良い。界面活性剤の添加量は、全重合性単量体100重量部に対し、0.1～20重量部の範囲が好ましい。

また、酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤としては、ヒンダードアミン光安定剤、ヒンダードフェノール酸化防止剤、フェノール系ラジカル補足剤、イオウ系酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物等を好適に使用できる。これら酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤は、2種以上を混合して使用しても良い。さらにこれらの非重合性化合物の使用に当たっては、界面活性剤と酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤を併用して使用しても良い。これら酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤の添加量は、全重合性単量体100重量部に対し、0.001～1重量部の範囲が好ましい。

硬化体及びその調製：

本発明の硬化性組成物の調製方法は特に限定されず、所定量の各成分を秤取り混合することにより行うことができる。なお、各成分の添加順序は特に限定されず全ての成分を同時に添加しても良いし、モノマー成分のみを予め混合し、後で、例えば後述の如く重合させる直前にフォトクロミック化合物や他の添加剤を添加混合し



ても良い。なお、後述するように重合に際しては、必要に応じて重合開始剤をさらに添加することもある。

本発明の硬化性組成物を硬化させて得られるフォトクロミック性硬化体は、フォトクロミックレンズ材料等の光学材料として有用に使用される。この場合、フォトクロミック性硬化体は、レンズ等の光学材料本体であっても良いし、該光学材料の表面に塗布して硬化されたコーティング層であっても良い。

本発明の硬化性組成物を硬化させてフォトクロミック性硬化体を得る方法は特に限定的でなく、用いるモノマーの種類に応じた公知の重合方法を採用することができる。重合開始手段は、種々の過酸化物やアゾ化合物などのラジカル重合開始剤の使用、または紫外線、 α 線、 β 線、 γ 線等の照射あるいは両者の併用によって行うことができる。

重合方法も特に限定されないが、フォトクロミックレンズ等の光学材料の本体としての用途を考える場合には、注型重合を行うのが好適である。以下、代表的な注型重合方法について更に詳しく説明する。

該方法では、エラストマーガasketまたはスペーサーで保持されているモールド間に、ラジカル重合開始剤を添加した本発明の硬化性組成物を注入し、空気炉中で加熱して重合硬化させた後、取り出すことによって行われる。

ラジカル重合開始剤としては、特に限定されず、公知

のものが使用できるが、代表的なものを例示すると、ベンゾイルパーオキサイド、p-クロロベンゾイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド；t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシジカーボネート、クミルパーオキシネオデカネート、t-ブチルパーオキシベンゾエート等のパーオキシエステル；ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルオキシカーボネート等のパーカーボネート類；2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノン-1-カーボニトリル)等のアゾ化合物等が挙げられる。

該ラジカル重合開始剤の使用量は、重合条件や開始剤の種類、前記本発明の硬化性組成物の種類や組成によって異なり、一概に限定できないが、一般には、全重合性単量体100重量部に対して0.01～10重量部の範囲で用いるのが好適である。

重合条件のうち、特に温度は重合性に影響を与える。この温度条件は、開始剤の種類と量や単量体の種類に影響を受けるので、一概には限定できないが、一般的に比較的低温、好適には25～35℃より温度を上げていき、

重合終了時に高温下、好適には70～120℃下に硬化させるいわゆるテープ型の2段重合を行うのが好適である。

重合時間も温度と同様に各種の要因によって異なるので、予めこれらの条件に応じた最適の時間を決定するのが好適であるが、一般に2～40時間で重合が完了するように条件を選ぶのが好ましい。

また紫外線を用いた公知の光重合によっても同様に注型重合が実施できる。この際には、光重合開始剤としてベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ベンゾフェノール、アエトフェノン4,4'-ジクロロベンゾフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-イソプロピルチオオキサントン等が挙げられる。これら光重合開始剤は、全単量体100重量部に対して0.001～5重量部の範囲で用いるのが一般的である。

上記のような方法で得られた本発明の硬化体は、その用途に応じて以下のような処理を施すこともできる。即ち、分散染料などの染料を用いる染色、シランカップリング剤やケイ素、ジルコニウム、アンチモン、アルミニウム等の酸化物のゾルを主成分とするハードコート剤

や、有機高分子体を主成分とするハードコート剤によるハードコーティング処理や、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 等の金属酸化物の薄膜の蒸着や有機高分子体の薄膜の塗布等による反射防止処理、帯電防止処理等の加工及び2次処理を施すことも可能である。

また、本発明の硬化性組成物を硬化して得られるフォトリソミック性硬化体をレンズ等のコーティング層とする場合も、上記に準じた条件で硬化を行えばよい。一般に、該コーティング層の厚みは $2 \sim 1000 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。

実施例

以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

以下の例で使用した化合物は下記の通りである。

(1) 低硬度モノマー

なお、仕込んだ単量体の実質的全量を注型重合により単独重合して得られる重合体のLスケールでのロックウェル硬度を示した(以下、単に「ホモ-HL」と略すこともある(測定方法は、後述のフォトリソ特性④に記載))。

9PG : 平均分子量(676)のポリプロピレングリコールジメタクリレート(ホモ-HL<20)

MAPEG(526) : 平均分子量526のポリエチレングリコールメタアクリレート(ホモ-HL<20)

9 G : 平均分子量 (5 5 0) ポリエチレングリコールジメタクリレート (ホモ - H L < 3 0)

M A P P G (4 3 0) : 平均分子量 4 3 0 のプロピレングリコールメタクリレート (ホモ - H L < 2 0) 。

C 1 8 M A : ステアリルメタクリレート (ホモ - H L < 3 0)

M A M e P E G (4 6 8) : 平均分子量 4 6 8 のメチルエーテルポリエチレングリコールメタクリレート (ホモ - H L < 2 0)

M A M e P E G (1 1 0 0) : 平均分子量 1 1 0 0 のメチルエーテルポリエチレングリコールメタクリレート (ホモ - H L < 2 0)

M A T H F (6 5 0) : 平均分子量 6 5 0 のポリヘキサメチレングリコールジメタクリレート (ホモ - H L < 2 0)

N e r o l M A : ネロールメタクリレート (ホモ - H L < 2 0)

O l e y l M A : オレイルメタクリレート (ホモ - H L < 2 0)

M A P h P E G (2 0 3 4) : 平均分子量 2 0 3 4 のオクチルフェニルエーテルポリエチレングリコールメタクリレート (ホモ - H L < 2 0)

S A L 9 E : 平均分子量 6 0 8 のイソノニルエーテルポリエチレングリコールメタクリレート (ホモ - H L < 2 0)

C F M A : パーフルオロヘブチルエチレングリコールメ
タクリレート (ホモ-H L < 30)

P E G G M A (5 3 8) : 平均分子量 5 3 8 のグリシジ
ルポリエチレングリコールメタクリレート (ホモ-H L
< 20)

G A : グリシジルアクリレート (ホモ-H L < 20)

A c P E G M A (5 2 4) : 平均分子量 5 2 4 のアセチ
ルポリエチレングリコールメタクリレート (ホモ-H L
< 20)

D A P E G (2 5 8) : 平均分子量 2 5 8 のポリエチレ
ングリコールジアクリレート (ホモ-H L < 20)

D A P E G (5 2 2) : 平均分子量 5 2 2 のポリエチレ
ングリコールジアクリレート (ホモ-H L < 20)

M e A P E G (4 2 8) : 平均分子量 4 8 2 のメチルエ
ーテルポリエチレングリコールアクリレート (ホモ-H
L < 20)

M e A : メチルアクリレート (ホモ-H L < 20)

B u A : ブチルアクリレート (ホモ-H L < 20)

C 1 2 A : ラウリルアクリレート (ホモ-H L < 20)

M e S M A P E G (6 4 0) : 平均分子量 6 4 0 のメチ
ルチオエーテルポリエチレンチオグリコールメタクリ
レート

P E G E (7 7 4) : 平均分子量 7 7 4 のポリエチレン
グリコールジグリシジルエーテル

P E S G E (8 3 4) : 平均分子量 8 3 4 のポリエチレ

ンチオグリコールチオジグリシジルエーテル

S R 9 0 3 6 : 平均エチレンオキサイド付加数 3 0 のエチレンオキシド-イソプロピリデンジフェノールビスメタクリレート (ホモ-H L < 4 0)

(2) 高硬度モノマー

高硬度モノマー 1

T M P T : トリメチロールプロパントリメタクリレート
(ホモ-H L = 1 2 2)

A T M 4 E : エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート (ホモ-H L = 1 0 0)

T M M 3 6 0 : ペンタエリスリトールトリメタクリレート / ペンタエリスリトールテトラメタクリレート = 6 0 / 4 0 (ホモ-H L = 1 2 2)

U 4 H A : ウレタンオリゴマーテトラメタアクリレート (ホモ-H L = 1 1 0)

高硬度モノマー 2

4 G : テトラエチレングリコールジメタクリレート
(ホモ-H L = 9 0)

3 G : トリエチレングリコールジメタクリレート
(ホモ-H L = 1 1 0)

B P E : 2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン (ホモ-H L = 1 1 0)

4 P G : テトラプロピレングリコールジメタクリレート
(ホモ-H L = 7 0)

D V B : ジビニルベンゼン (ホモ-H L = 1 1 0)

D V B P : ジビニルビフェニル (ホモ-H L = 1 1 0)

3 S 4 G : ビス (2-メタクリロイルオキシエチルチオエチル) スルフィド (ホモ-H L = 9 0)

3 S 2 G : ビス (2-メタクリロイルチオエチル) スルフィド (ホモ-H L = 1 2 0)

G M A : グリシジルメタアクリレート (ホモ-H L = 8 0)

(3) 任意モノマー

α M S : α メチルスチレン (ホモ-H L = 5 0)

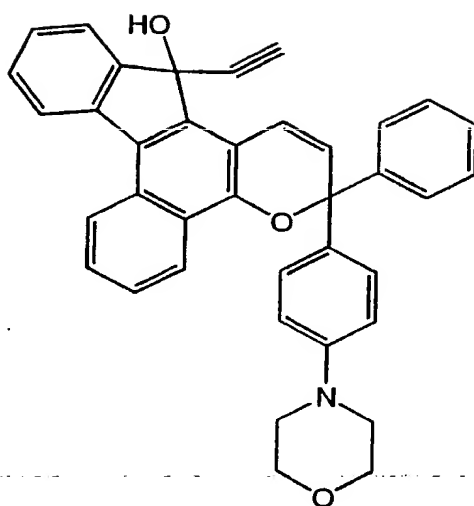
M S D : α メチルスチレンダイマー (単独重合せず)

H E M A : ヒドロキシエチルメタクリレート (ホモ-H L = 8 0)

(4) フォトクロミック化合物

クロメン 1

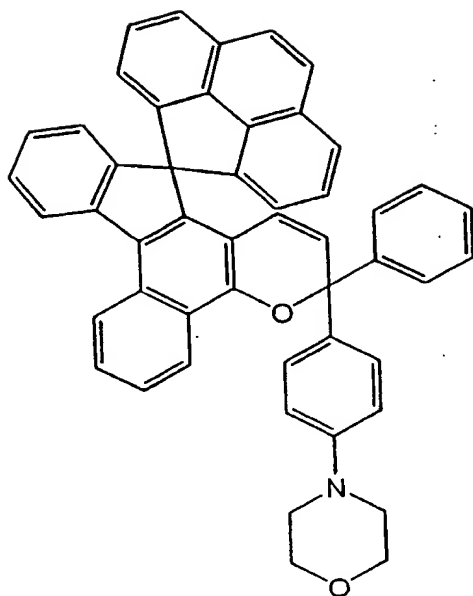
[化 3 9]



(分子 量 5 4 7)

クロメン 2

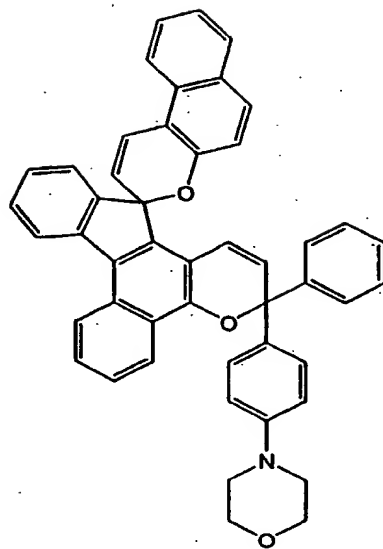
[化 4 0]



(分子 量 6 8 1)

クロメン 3

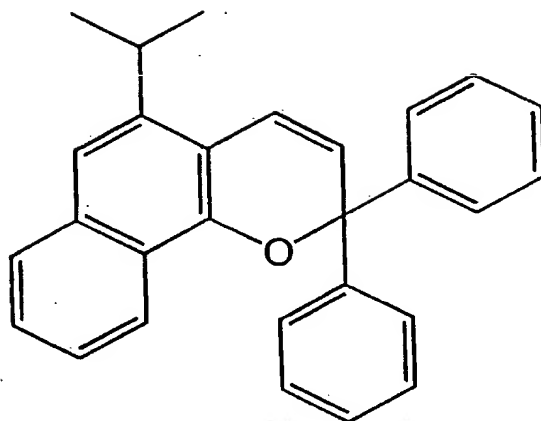
[化 4 1]



(分子量 673)

クロメン 4

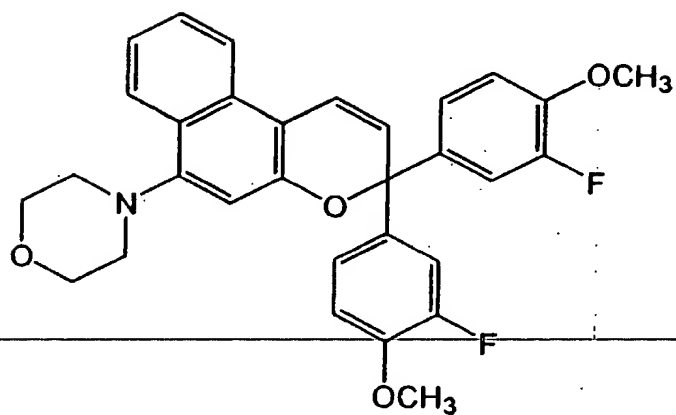
[化 4 2]



(分子量 376)

クロメン 5

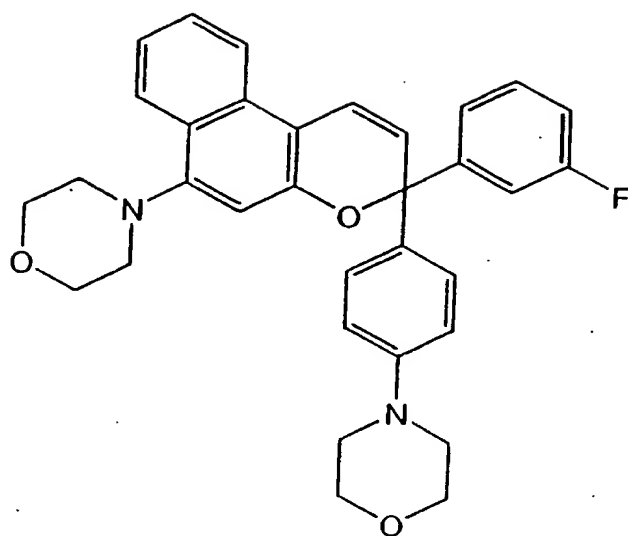
[化 4 3]



(分子量 515)

クロメン 6

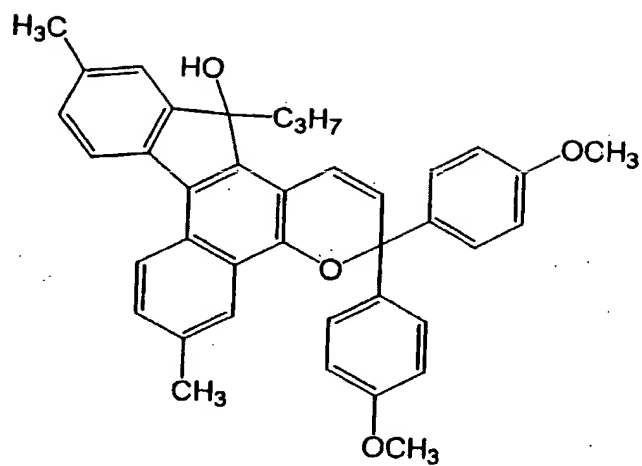
[化 4 4]



(分子量 522)

クロメン 7

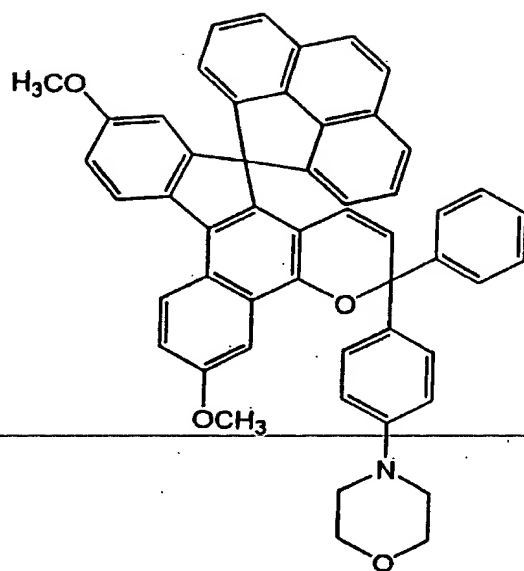
[化 4 5]



(分子量 5 6 8)

クロメン 8

[化 4 6]



(分子量 741)

(5) 界面活性剤

Tween 20 : ポリオキシエチレン (20) ソルビタンモノラウレート。

(6) 重合開始剤

パーブチルND : t-ブチルパーオキシネオデカネート
(商品名 : パーブチルND、日本油脂(株)社製)。

実施例 1

TMP 20 重量部、テトラエチレングリコールジメタクリレート 55 重量部、グリシジルメタクリレート 7 重量部、 α MS 5 重量部、MSD 1 重量部、MAPEG 526 を 12 重量部からなる重合性単量体 100 部に、クロメン 1 を 0.03 部、重合開始剤としてパーブチルND を 1 部添加し十分に混合した。この混合液をガラス板とエチレン-酢酸ビニル共重合体からなるガasketで構成された鋳型の中に注入し、注型重合により上記単量体組成物の実質的全量を重合した。重合は空気炉を用い、30℃～90℃まで18時間かけ徐々に温度を上げていき、90℃で2時間保持した。重合終了後、重合体を鋳型のガラス型から取り外した。

得られた重合体(厚み 2 mm)を試料とし、これに、浜松ホトニクス製のキセノンランプ L-2480 (300 W) SHL-100 をエアロマスフィルター(コーニング社製)を介して 20℃ \pm 1℃、重合体表面でのビーム強度 365 nm = 2.4 mW/cm², 245 nm =



$24 \mu\text{W} / \text{cm}^2$ で 120 秒間照射して発色させ、前記試料のフォトクロミック特性を測定した。各フォトクロミック特性は以下の方法で評価し、表 2 に示した。

① 最大吸収波長 (λ_{max}) : (株) 大塚電子工業製の分光光度計 (瞬間マルチチャンネルフォトディテクター MCPD 1000) により求めた発色後の最大吸収波長である。該最大吸収波長は、発色時の色調に関係する。

② 発色濃度 $\{\epsilon(120) - \epsilon(0)\}$: 前記最大吸収波長における、120 秒間光照射した後の吸光度 $\{\epsilon(120)\}$ と上記 $\epsilon(0)$ との差。この値が高いほどフォトクロミック性が優れているといえる。

③ 退色速度 $[t_{1/2}(\text{min.})]$: 120 秒間光照射後、光の照射を止めたときに、試料の前記最大は長における吸光度が $\{\epsilon(120) - \epsilon(0)\}$ の $1/2$ まで低下するのに要する時間。この時間が短いほどフォトクロミック性が優れているといえる。

④ 耐久性 (%) = $\{(A_{200} / A_0) \times 100\}$:

光照射による発色の耐久性を評価するために次の劣化促進試験を行った。すなわち、得られた重合体 (試料) をスガ試験器 (株) 製キセノンウェザーメーター X 25 により 200 時間促進劣化させた。その後、前記発色濃度の評価を試験の前後で行い、試験前の発色濃度 (A_0) および試験後の発色濃度 (A_{200}) を測定し、 $\{(A_{200} / A_0) \times 100\}$ の値を残存率 (%) とし、発

色の耐久性の指標とした。残存率が高いほど発色の耐久性が高い。

さらに、以下の項目で基材の特性を評価した。得られた結果を表 3 に示した。

⑤ L スケールロックウェル硬度 (H L) : 上記硬化体を 25℃ の室内で 1 日保持した後、明石ロックウェル硬度計 (形式: A R - 10) を用いて、硬化体の L スケールロックウェル硬度を測定した。

⑥ 耐衝撃性: 厚さ 2 mm、直径 65 mm の試験板に 127 cm の高さから鋼球を自然落下させ、該試験板が破損したときの鋼球の重さで評価した。評価基準は、このときの鋼球の重さが 20 g 以下の場合を「1」とし、20 ~ 40 g の場合を「2」、40 ~ 60 g の場合を「3」、60 ~ 80 g の場合を「4」、80 g 以上の場合を「5」とした。

⑦ 耐熱性: 成形した硬化体をフレームにはめ込み、120℃ に加熱した後、粹ずれのないものを○で、粹ずれあるものを X で評価した。

⑧ 光学歪み: 成形した硬化体を、直交ニコル下で、その光学ひずみを観察した。光学歪みのないモノを○で、光学歪みのあるモノを×で評価した。

⑨ 屈折率: アタゴ (株) 製屈折率計を用いて、20℃ における屈折率を測定した。接触液にはプロモナフタリンまたはヨウ化メチレンを使用した。

実施例 2 ~ 58

表 1、表 2、表 3 に示したような重合性単量体組成、クロメン化合物、その他添加剤を使用した以外は、実施例 1 と同様にしてフォトクロミック硬化体を得、そのフォトクロミック特性および基材特性を評価した。その結果をまとめて表 4、表 5、表 6 に示す。

表 1

実施例No	低硬度モノマー (重量部)	高硬度モノマー1 (重量部)	高硬度モノマー2 (重量部)	任意モノマー (重量部)	その他添加剤 (部)	クロメン化合物 (部)
1	MAPEG(526) 5	TMPT 5	4G/GMA 77/7	α MS/MSD 5/1	-	クロメン1 0.03
2	MAPEG(526) 10	TMPT 20	4G/GMA 57/7	α MS/MSD 5/1	-	クロメン1 0.03
3	MAPEG(526) 20	TMPT 40	4G/GMA 27/7	α MS/MSD 5/1	-	クロメン1 0.03
4	MAPEG(526) 10	TMPT/U4HA 20/10	4G/GMA 47/7	α MS/MSD 5/1	-	クロメン1 0.03
5	MAPPG(430) 5	TMPT 10	4PG 85	-	-	クロメン1 0.03
6	MAPPG(430) 10	TMPT 25	4PG 65	-	-	クロメン1 0.03
7	MAPPG(430) 20	TMPT 40	4PG 40	-	-	クロメン1 0.03
8	MAPPG(430) 10	TMPT/U4HA 20/13	4PG 57	-	-	クロメン1 0.03
9	C18MA 10	TMPT 20	BPE/3G/GMA 35/20/9	α MS/MSD 5/1	-	クロメン2 0.03
10	MAPPG(430) 15	TMP 20	BPE/4PG/GMA 20/30/15	-	-	クロメン2 0.03
11	MAPEG(526)/MAPPG(430) 5/5	TMPT/U4HA 10/20	BPE/4PG/GMA 10/45/14	MSD 1	-	クロメン2 0.03
12	9G 20	TMPT 20	4G/3G/GMA 45/12/15	-	-	クロメン2 0.03
13	MAPEG(526) 12	ATM4E 48	4G 40	-	-	クロメン3 0.03
14	MAPPG(430) 10	TMPT 20	4PG 55	α MS 15	-	クロメン3 0.05
15	MAPPG(430) 15	TMPT 20	BPE/4PG 35/28	MSD 2	-	クロメン4 0.05
16	MAPEG(526) 10	TMPT 20	4G/GMA 57/15	-	-	クロメン5 0.05
17	9PG 30	TMPT 30	4G/3G/GMA 20/5/15	-	-	クロメン6 0.05
18	MAPEG(526) 15	TMPT/ATM4E 20/35	4PG 30	-	-	クロメン6 0.03
19	9G 20	TMPT 20	4G/3G/GMA 45/12/3	-	-	クロメン7 0.03
20	9G 20	TMPT/4G/3G 20	4G/3G/GMA 45/12/3	-	Tween20 0.5	クロメン7 0.03
21	MAMePEG(468) 10	TMPT 20	4G/3G/GMA 48/15/7	α MS/MSD 5/1	-	クロメン8 0.03

表 2

(表 1 の つづき)

実施例No	低硬度モノマー (重量部)	高硬度モノマー1 (重量部)	高硬度モノマー2 (重量部)	任意モノマー (重量部)	その他添加剤 (部)	クロメン化合物 (部)
22	MAMePEG(468) 10	TMPT 20	4G/3PG/GMA 15/45/10	MSD 1	-	クロメン8 0.03
23	MAMePEG(468) 10	TMPT 15	4G/3PG/GMA 5/58/10	α MS/MSD 2/1	-	クロメン8 0.03
24	MAMePEG(468) 10	TMPT 20	BPE/3G/GMA 48/5/9	α MS/MSD 8/1	-	クロメン8 0.03
25	MAMePEG(468) 10	TMPT 20	BPE/4G/GMA 48/5/9	α MS/MSD 8/1	-	クロメン8 0.03
26	MAMePEG(468) 10	TMPT 20	BPE/4G/GMA 48/5/4	HEMA/ α MS/MSD 5/8/1	-	クロメン8 0.03
27	MATHF(650) 10	TMPT 10	4G/GMA 67/7	α MS/MSD 5/1	-	クロメン1 0.03
28	NerolMA 5	TMPT 20	4G/GMA 59/7	α MS/MSD 5/1	-	クロメン1 0.03
29	OleylMA 5	TMPT 20	4G/GMA 59/7	α MS/MSD 5/1	-	クロメン1 0.03
30	PhMAPEG(2034) 3	TMPT 20	4G/GMA 59/7	α MS/MSD 5/1	-	クロメン1 0.03
31	SAL9E 10	TMPT 20	4G/GMA 57/7	α MS/MSD 5/1	-	クロメン1 0.03
32	MAMePEG(1100) 10	TMM360 20	4G/GMA 57/7	α MS/MSD 5/1	-	クロメン1 0.03
33	CFMA 10	TMM360 20	4G/GMA 57/7	α MS/MSD 5/1	-	クロメン1 0.03
34	MAMePEG(468) 15	TMM360 20	BPE/GMA 48/9	α MS/MSD 8/1	-	クロメン1 0.03
35	PhMAPEG(2034) 5	TMPT 20	BPE/4G/GMA 48/10/9	α MS/MSD 8/1	-	クロメン1 0.03
36	MAMePEG(468) 10	TMPT 20	4PG/6PG/GMA 15/30/10	MSD 1	-	クロメン1 0.03
37	MAPEG(526) 10	TMPT 20	4G/GMA 57/7	α MS/MSD 5/1	-	クロメン2 0.03
38	MAPEG(526) 10	TMPT 20	4G/GMA 57/7	α MS/MSD 5/1	-	クロメン3 0.03
39	MAPEG(526) 10	TMPT 20	4G/GMA 57/7	α MS/MSD 5/1	-	クロメン4 0.03
40	MAPEG(526) 10	TMPT 20	4G/GMA 57/7	α MS/MSD 5/1	-	クロメン5 0.03
41	MAPEG(526) 10	TMPT 20/57	4G/GMA 57/7	α MS/MSD 5/1	-	クロメン6 0.03

表 3

- 74 -

(表 1 の つづき)

実施例No	低硬度モノマー (重量部)	高硬度モノマー1 (重量部)	高硬度モノマー2 (重量部)	任意モノマー (重量部)	その他添加剤 (部)	クロメン化合物 (部)
42	MAPEG(526) 10	TMPT 20	4G/GMA 57/7	α MS/MSD 5/1	-	クロメン7 0.03
43	MAPEG(526) 10	TMPT 20	4G/GMA 57/7	α MS/MSD 5/1	-	クロメン8 0.03
44	PEGGMA(538) 10	TMPT 20	4G/GMA 57/7	α MS/MSD 5/1	-	クロメン8 0.03
45	GA 5	TMPT 20	4G/GMA 62/7	α MS/MSD 5/1	-	クロメン8 0.03
46	GA 5	TMPT 20	4G/GMA 69	α MS/MSD 5/1	-	クロメン8 0.03
47	AcPEGMA(524) 10	TMPT 20	4G/GMA 57/7	α MS/MSD 5/1	-	クロメン8 0.03
48	DAPEG(258) 10	TMPT 20	4G/GMA 57/7	α MS/MSD 5/1	-	クロメン8 0.03
49	DAPEG(522) 10	TMPT 20	4G/GMA 57/7	α MS/MSD 5/1	-	クロメン8 0.03
50	MeAPEG(428) 10	TMPT 20	4G/GMA 57/7	α MS/MSD 5/1	-	クロメン8 0.03
51	MeA 10	TMPT 20	4G/GMA 57/7	α MS/MSD 5/1	-	クロメン8 0.03
52	BuA 10	TMPT 20	4G/GMA 57/7	α MS/MSD 5/1	-	クロメン8 0.03
53	C12A 10	TMPT 20	4G/GMA 57/7	α MS/MSD 5/1	-	クロメン8 0.03
54	MeSMAPEG(640) 10	TMPT 20	4G/GMA 57/7	α MS/MSD 5/1	-	クロメン8 0.03
55	PEGE(774) 10	TMPT 20	4G/GMA 57/7	α MS/MSD 5/1	-	クロメン8 0.03
56	PESGE(834) 10	TMPT 20	4G/GMA 57/7	α MS/MSD 5/1	-	クロメン8 0.03
57	MeMAPEG(1100) 6	DVB/TMPT 5/4	3S4G/GMA 70/1	α MS/MSD 13/1	-	クロメン8 0.03
58	MeMAPEG(1100) 6	DVB/TMPT 5/4	3S2G/GMA 70/1	α MS/MSD 13/1	-	クロメン8 0.03

表 4

実施例No	HL硬度	λ_{\max} (nm)	発色濃度	退色速度 (分)	耐久性 (%)	光学歪み	耐熱性	耐衝撃性	屈折率
1	88	586	0.8	2	82	○	○	4	1.523
2	96	586	1.1	1	82	○	○	4	1.532
3	100	586	1.3	0.6	81	○	○	3	1.523
4	94	586	0.9	1	82	○	○	5	1.523
5	86	584	0.9	1.5	65	○	○	3	1.503
6	93	584	1.2	0.8	65	○	○	3	1.502
7	100	584	1.4	0.5	65	○	○	3	1.501
8	95	584	1	0.9	65	○	○	4	1.505
9	94	580	0.72	0.6	86	○	○	4	1.53
10	96	580	0.8	0.5	86	○	○	4	1.527
11	95	580	0.82	0.5	87	○	○	5	1.531
12	95	580	0.7	1.1	87	○	○	4	1.523
13	90	580	1	1.5	65	○	○	3	1.525
14	93	580	1	1.8	65	○	○	4	1.532
15	96	478	1.5	2.5	63	○	○	4	1.523
16	96	442	1.2	1.1	82	○	○	3	1.522
17	100	442	1.1	1.3	80	○	○	3	1.52
18	88	478	1.2	1	65	○	○	3	1.521
19	92	576	0.7	2.5	78	○	○	3	1.523
20	91	576	0.7	2	79	○	○	3	1.52
21	98	610	0.73	0.9	88	○	○	4	1.52

表 5

(表 4 のつづき)

実施例No	HL硬度	λ max (nm)	発色濃度	退色速度 (分)	耐久性 (%)	光学歪み	耐熱性	耐衝撃性	屈折率
22	98	606	0.88	0.85	88	○	○	4	1.52
23	100	606	0.91	0.88	88	○	○	3	1.523
24	88	614	0.68	1	88	○	○	4	1.545
25	84	612	0.8	0.9	88	○	○	4	1.545
26	88	614	0.72	0.9	88	○	○	4	1.523
27	93	584	0.7	0.95	82	○	○	4	1.523
28	90	584	0.7	0.85	82	○	○	3	1.522
29	84	584	0.7	1.1	82	○	○	4	1.523
30	98	584	0.68	0.67	82	○	○	4	1.522
31	92	584	0.8	1	82	○	○	3	1.522
32	89	584	0.75	0.82	82	○	○	3	1.515
33	82	584	0.7	0.85	82	○	○	3	1.545
34	86	592	0.8	0.8	82	○	○	4	1.545
35	90	584	0.7	0.62	82	○	○	4	1.515
36	96	584	0.8	1	82	○	○	4	1.523
37	96	580	0.7	0.7	86	○	○	4	1.523
38	96	580	1	1.3	84	○	○	4	1.523
39	96	478	1.2	3.8	82	○	○	4	1.523
40	96	442	1.1	1.5	82	○	○	4	1.523
41	96	478	0.95	1.4	82	○	○	4	1.523



表 6

(表 4 のつづき)

実施例No	HL硬度	λ max (nm)	発色濃度	退色速度 (分)	耐久性 (%)	光学歪み	耐熱性	耐衝撃性	屈折率
42	96	574	0.8	1.2	82	○	○	4	1.523
43	96	610	0.8	0.9	88	○	○	4	1.523
44	96	610	0.8	0.9	92	○	○	4	1.523
45	90	610	0.9	0.8	92	○	○	4	1.53
46	72	610	0.9	0.8	92	○	○	4	1.525
47	96	610	0.8	0.9	88	○	○	4	1.532
48	90	610	0.95	0.68	88	○	○	4	1.523
49	85	610	0.92	0.65	88	○	○	4	1.523
50	82	610	0.96	0.6	88	○	○	4	1.523
51	90	610	0.92	0.7	82	○	○	4	1.523
52	85	610	0.92	0.68	82	○	○	4	1.523
53	82	610	0.95	0.62	82	○	○	4	1.521
54	95	610	0.8	0.9	86	○	○	4	1.531
55	96	610	0.7	2.5	84	○	○	4	1.522
56	96	610	0.7	2.5	84	○	○	4	1.535
57	96	610	0.8	1.2	86	○	○	4	1.581
58	96	610	0.75	0.9	86	○	○	4	1.582

比較例 1 ～ 19

さらに、比較のために、表 7 に示したような重合性単量体組成、クロメン化合物を使用した以外は、実施例 1 と同様にしてフォトクロミック硬化体を得、そのフォトクロミック特性および基材特性を評価した。それぞれ結果を表 8 に示した。

表 7

比較例No	低硬度モノマー (重量部)	高硬度モノマー1 (重量部)	高硬度モノマー2 (重量部)	任意モノマー (重量部)	その他添加剤 (部)	クロメン化合物
1	—	—	4G/GMA 85/9	α MS/MSD 5/1	—	クロメン1 0.03
2	—	TMPT 85	GMA 9	α MS/MSD 5/1	—	クロメン1 0.03
3	MAPEG(526) 85	—	GMA 15	—	—	クロメン1 0.03
4	—	—	4G/GMA 85/9	α MS/MSD 5/1	—	クロメン2 0.05
5	—	—	4G/GMA 85/15	—	—	クロメン3 0.05
6	—	—	4G/GMA 85/15	—	—	クロメン4 0.05
7	—	—	4G/GMA 85/15	—	—	クロメン5 0.03
8	—	—	4G/GMA 85/15	—	—	クロメン6 0.03
9	—	—	4G/GMA 85/15	—	—	クロメン7 0.03
10	—	—	4G 100	—	—	クロメン8 0.03
11	—	—	4G/GMA 85/9	α MS/MSD 5/1	—	クロメン8 0.03
12	MAPEG(526) 100	—	—	—	—	クロメン8 0.03
13	—	TMPT 100	—	—	—	クロメン8 0.03
14	MAPEG(526) 10	TMPT 90	—	—	—	クロメン8 0.03
15	MAPEG(526) 10	—	4G 90	—	—	クロメン8 0.03
16	—	TMPT 20	4G 80	—	—	クロメン8 0.03
17	MAPEG(526) 10	—	BPE/4G 40/50	—	—	クロメン8 0.03
18	SR9036 40	BPE 60	—	—	—	クロメン8 0.03
19	SR9036 40	BPE/TMPT 40/20	—	—	—	クロメン8 0.03

表 8

比較例No	HL硬度	λ max (nm)	発色濃度	退色速度 (分)	耐久性 (%)	光学歪み	耐熱性	耐衝撃性	屈折率
1	95	584	0.5	4.6	82	○	○	5	1.523
2	120	582	0.9	1.5	82	×	×	1	1.523
3	<10	584	1.1	1	82	×	×	5	1.51
4	95	584	0.3	2	86	○	○	5	1.523
5	95	584	0.4	4	78	×	○	5	1.518
6	95	478	1	6	82	×	○	5	1.518
7	95	442	1	3	80	×	○	5	1.518
8	95	478	1	3	84	×	○	5	1.518
9	95	574	0.3	5.5	81	×	○	5	1.518
10	90	610	0.4	6	68	×	○	2	1.518
11	95	610	0.4	6	88	○	○	5	1.523
12	<30	610	1	0.5	50	○	×	5	1.518
13	122	610	0.8	0.6	50	×	×	1	1.518
14	110	610	0.8	0.9	50	×	×	2	1.518
15	65	610	0.7	1.5	69	×	×	4	1.518
16	115	610	0.6	1.5	69	×	○	2	1.518
17	50	610	0.8	1.5	69	○	×	2	1.54
18	30	610	0.75	1.5	68	×	×	4	1.55
19	70	610	0.75	3.5	70	×	○	4	1.54

実施例 5 8

T M P T 2 0 重量部、テトラエチレングリコールジメ
タクリレート 5 5 重量部、グリシジルメタクリレート 7
重量部、 α M S 5 重量部、M S D 1 重量部、M A P E G
5 2 6 を 1 2 重量部からなる重合性単量体 1 0 0 部に、
クロメン 1 を 0 . 3 部、重合開始剤としてパーブチル N
D を 1 部添加し十分に混合した。この混合液を、A D C
樹脂板（厚み 1 . 5 m m）およびガラス板とエチレンー
酢酸ビニル共重合体からなるガスケットで構成された
鋳型の中に注入し、注型重合を行った。重合は空気炉を
用い、3 0 ° C ~ 9 0 ° C まで 1 8 時間かけ徐々に温度を上
げていき、9 0 ° C で 2 時間保持した。重合終了後、重合
体を鋳型のガラス型から取り外し、片面に 0 . 5 m m の
フォトクロミック層を有する、重合体（厚み 2 . 0 m m）
を得た。その重合体のフォトクロミック特性および基材
特性を実施例 1 と同様な方法にて評価した。その結果を
まとめて表 5 に示す。

表 9

実施例No	低硬度モノマー (重量部)	高硬度モノマー1 (重量部)	高硬度モノマー2 (重量部)	任意モノマー (重量部)	その他添加剤 (部)	クロメン化 (部)	λ max (nm)	発色濃度	退色速度 (分)	耐久性 (%)
58	MAPEG(526) 5	TMPT 20	4G/GMA 57/7	α MS/MSD 5/1	—	クロメン1 0.3	586	0.6	2	78

以上説明してきたように、H L 4 0 以下の重合性単量体からなる基材では、優れたフォトクロミック特性を示すものの、基材の耐熱性が低く実用的ではない。さらに H L 6 0 以上の重合性単量体からなる基材では、実用的な基材特性を示すものの、フォトクロミック特性が不十分である。このようにフォトクロ特性および基材特性の両物性を満足するためには、H L 4 0 以下の重合性単量体、H L 6 0 以上の 2 官能性重合性単量体、及び H L 6 0 以上の 2 官能性重合性単量体を組み合わせることにより達成される。本発明のフォトクロミック硬化体である実施例 1 ～ 5 8 は、比較例 1 ～ 1 9 に比べて、フォトクロミック特性の発色濃度、退色速度および基材特性の硬度、耐衝撃性、耐熱性の点でそのバランスが優れている。

発明の効果

本発明のフォトクロミック硬化体は、発色濃度が高く、退色速度が速いといったフォトクロミック特性優れ、しかも基材の硬度、耐熱性、耐衝撃性といった基材特性も優れるフォトクロミック硬化体を得ることができる。

従って本発明のフォトクロミック組成物から得られる硬化体は、例えばフォトクロミックレンズ材料等の光学材料として極めて有用である。

請 求 の 範 囲

1. A) 単独重合したときに得られる重合体のＬスケールロックウエル硬度が４０以下である重合性単量体、
 B) 単独重合したときに得られる重合体のＬスケールロックウエル硬度が６０以上である３官能以上の多官能性重合性単量体、

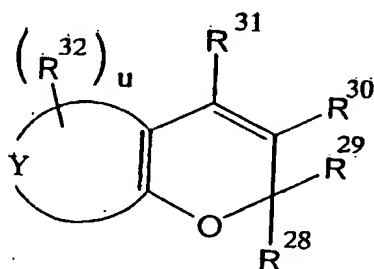
C) 単独重合したときに得られる重合体のＬスケールロックウエル硬度が６０以上である２官能性重合性単量体、及び

D) フォトクロミック化合物

を含んでなり、硬化体のＬスケールロックウエル硬度が６０以上であることを特徴とする硬化性組成物。

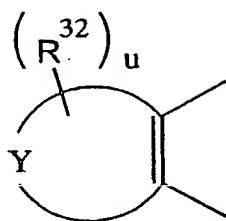
2. D) フォトクロミック化合物の分子量が５４０以上であることを特徴とする請求項１記載の硬化性組成物。

3. D) フォトクロミック化合物が下記一般式（１０）



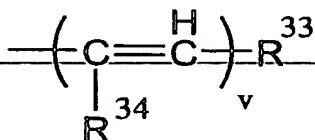
(10)

{ 式中、下記式 (1 1)



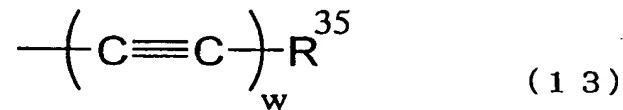
(1 1)

で示される基は、置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基、または置換もしくは非置換の不飽和複素環基であり、 R^{30} 、 R^{31} および R^{32} は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アラルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、置換もしくは非置換のアリール基、ハロゲン原子、アラルキル基、ヒドロキシ基、置換もしくは非置換のアルキニル基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子とピラン環もしくは前記式 (1 0) で示される基の環とが結合する置換もしくは非置換の複素環基、又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基であり、 u は 0 ~ 6 の整数であり、 R^{28} 、および R^{29} は、それぞれ独立に、下記式 (1 2)



(1 2)

(式中、 R^{33} は、置換もしくは非置換のアリール基、または置換もしくは非置換のヘテロアリール基であり、 R^{34} は、水素原子、アルキル基、またはハロゲン原子であり、 v は1～3の整数である。)で示される基、下記式(13)



(式中、 R^{35} は、置換もしくは非置換のアリール基、または置換もしくは非置換のヘテロアリール基であり、 w は1～3の整数である。)で示される基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換のヘテロアリール基、又はアルキル基であるか、又は R^{28} と R^{29} とが一緒になって、脂肪族炭化水素環もしくは芳香族炭化水素環を構成していてもよい。}

の化合物であることを特徴とする請求項1記載の硬化性組成物。

4. A) 単独重合したときに得られる重合体のレスケールロックウエル硬度が40以下である重合性単量体が、

(I) エチレン性単官能不飽和単量体

(II) 末端のヒドロキシ基又はメルカプト基の一方がメタクリロイルオキシ基、アクリロイルオキシ基、ビニル

ベンジルオキシ基、イソプロペニルベンジルオキシ基、ビニルベンジルカルバモイル基、イソプロペニルベンジルカルバモイル基又はビニルオキシ基で置換され、他の一方が無置換又は、メタクリロイルオキシ基、アクリロイルオキシ基、アルキルオキシ基、アルコキシアルキルオキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、末端にエポキシ基を有するアルキルオキシ基、ハロアルキルオキシ基、若しくはオレイルオキシ基で置換されたポリアルキレングリコール又はポリアルキレンチオグリコール重合性単量体

(III) 置換若しくは非置換のアルキルアクリレート、又は置換若しくは非置換の長鎖アルキルメタクリレート

(IV) 不飽和結合を有する炭化水素鎖（メタ）アクリレート

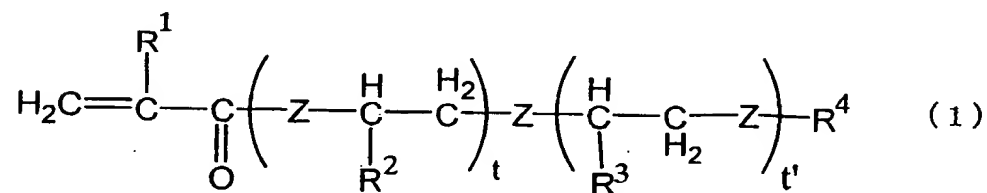
(V) 分子内に少なくとも一個のエポキシ基を有し、且つ分子内にラジカル重合性基を有しない化合物、又は

(VI) 分子内に少なくとも一個のチオエポキシ基を有し、且つ分子内にラジカル重合性基を有しない化合物

からなる群に属し、該単独重合したときに得られる重合体の1スケールロックウエル硬度の要件を満足する化合物より選ばれる少なくとも一種の重合性単量体である請求項1乃至請求項3の何れかに記載の硬化性組成物。

5. (II) 末端のヒドロキシ基又はメルカプト基の一方がメタクリロイルオキシ基、アクリロイルオキシ基、

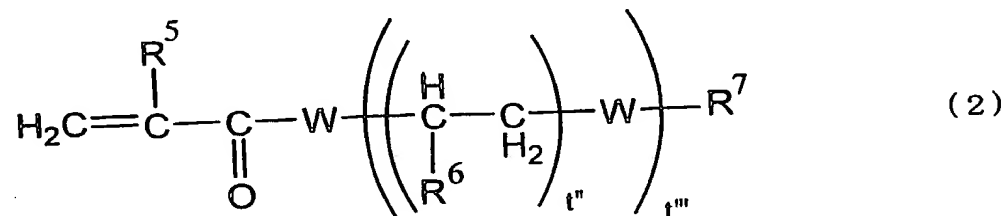
ビニルベンジルオキシ基、イソプロペニルベンジルオキシ基、ビニルベンジルカルバモイル基、イソプロペニルベンジルカルバモイル基又はビニルオキシ基で置換され、他の一方が無置換又は、メタクリロイルオキシ基、アクリロイルオキシ基、アルキルオキシ基、アルコキシアルキルオキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、末端にエポキシ基を有するアルキルオキシ基、ハロアルキルオキシ基、若しくはオレイルオキシ基で置換されたポリアルキレングリコール又はポリアルキレンチオグリコール重合性単量体が、
下記一般式（１）



（式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ～ 2 のアルキル基であり、 R^4 は、水素原子、アルキル基、アルコキシアルキル基、アリール基、アシル基、末端にエポキシ基を有するアルキル基、メタクリロイル基、アクリロイル基、ハロアルキル基、又はオレイル基であり、Z は酸素原子又は硫黄原子であり、 t 及び t' の平均はそれぞれ独立に 0 ～ 70 であり、 R^1 がアルキル基で且つ R^4 がメタクリロイル基であ

る場合は、 $t + t'$ は 7 ～ 70 であり、 R^1 がアルキル基で且つ R^4 がメタクリロイル基及びアクリロイル基以外の基である場合は、 $t + t'$ は 4 ～ 70 であり、 R^1 が水素原子である場合は、 $t + t'$ は 1 ～ 70 である。) 、又は

下記一般式 (2)



(式中、 R^5 及び R^6 は、上記 R^1 、 R^2 及び R^3 と同じであり、 R^7 は、上記 R^4 と同じであり、 W は上記 Z と同じであり、 t'' は 2 ～ 8 の整数であり、 R^5 がアルキル基で且つ R^7 がメタクリロイル基である場合は、 t'' は 7 ～ 40 であり、 R^5 がアルキル基で且つ R^7 がメタクリロイル基及びアクリロイル基以外の基である場合は、 t'' は 4 ～ 40 であり、 R^5 が水素原子である場合は、 t'' は 1 ～ 40 である。)

で示される化合物である請求項 4 記載の硬化性組成物。

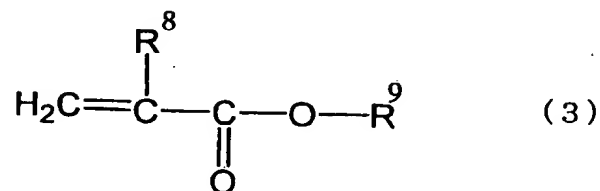
6. 一般式 (1) で示される化合物が、 R^1 がアルキル基で且つ R^4 がメタクリロイル基である場合は、 $t +$

t' は 8 ～ 10 であり、 R^1 がアルキル基で且つ R^4 がメタクリロイル基及びアクリロイル基以外の基である場合は、 $t + t'$ は 4 ～ 23 であり、 R^1 が水素原子である場合は、 $t + t'$ は 1 ～ 10 である請求項 5 に記載の硬化性組成物。

7. 一般式 (2) で示される化合物が、 R^5 がアルキル基で且つ R^7 がメタクリロイル基である場合は、 t'' は 8 ～ 10 であり、 R^5 がアルキル基で且つ R^7 がメタクリロイル基及びアクリロイル基以外の基である場合は、 t'' は 4 ～ 23 であり、 R^5 が水素原子である場合は、 t'' は 1 ～ 10 である請求項 5 に記載の硬化性組成物。

8. (III) 置換若しくは非置換のアルキルアクリレート、又は置換若しくは非置換の長鎖アルキルメタクリレートが、

下記一般式 (3)



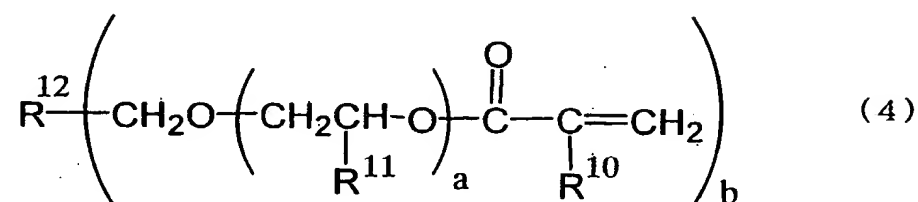
(但し、式中の R^8 は水素原子又はメチル基であり、 R^9 は、 R^8 が水素原子であるときは、炭素数 1 ～ 40 の置換若しくは非置換のアルキル基であり、 R^8 がメチル基であるときは、置換若しくは非置換の炭素数 8 ～ 40

のアルキル基である。)

で示される化合物である請求項 4 に記載の硬化性組成物。

9. B) 単独重合したときに得られる重合体のレスケールロックウエル硬度が 60 以上である多官能性重合性単量体が、

下記一般式 (4)

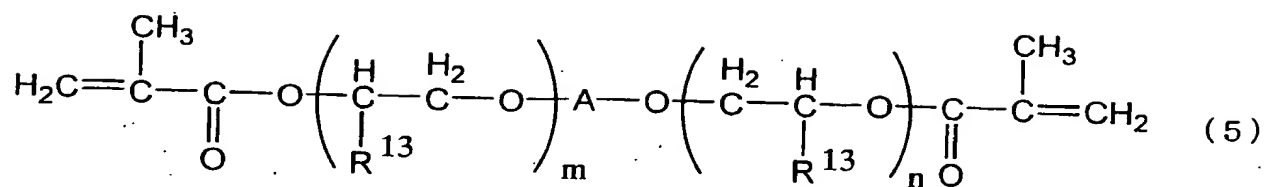


(式中、 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 2 のアルキル基であり、 R^{12} は 3 ~ 6 価の有機残基であり、 a は平均が 0 ~ 3 であり、 b は 3 ~ 6 の整数である。)

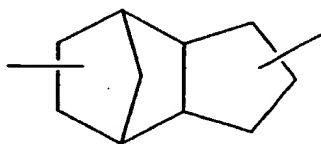
で示される化合物である請求項 1 乃至請求項 8 に記載の硬化性組成物。

10. C) 単独重合したときに得られる重合体のレスケールロックウエル硬度が 60 以上である 2 官能性重合性単量体が、

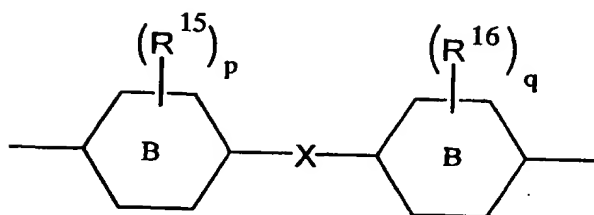
下記一般式 (5)



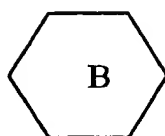
(式中、 R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 2 のアルキル基であり、A は直鎖状或いは分岐状のアルキレン基、置換もしくは非置換のフェニレン基、下記式



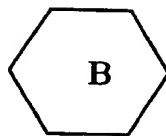
で示される基、又は下記式



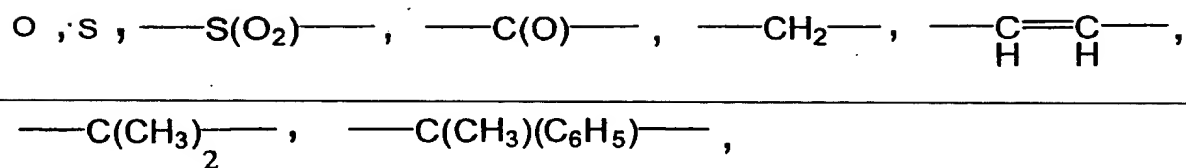
(式中、 R^{15} 及び R^{16} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、塩素原子、又は臭素原子であり、 p および q は、それぞれ独立に、0 ～ 4 の整数であり、下記式



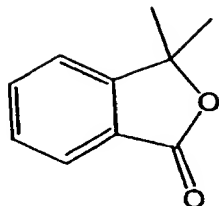
で示される環は、ベンゼン環又はシクロヘキサン環であり、下記式



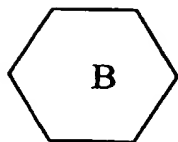
で示される環がベンゼン環であるときには、 X は、下記



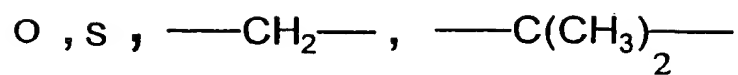
に示される何れかの基、又は下記式



で示される基であり、下記式



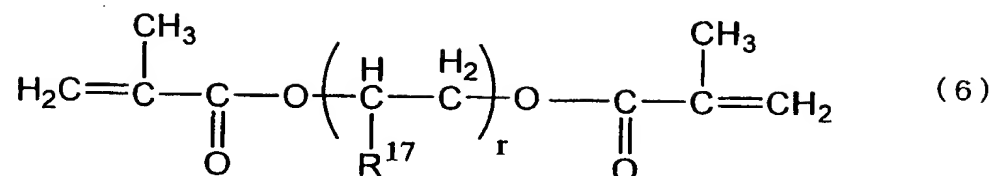
で示される環がシクロヘキサン環であるときには、Xは、
下記



に示される何れかの基であり、m および n はそれぞれ 1
以上であり、m + n の平均は 2 ~ 6 である。)

で示される化合物、

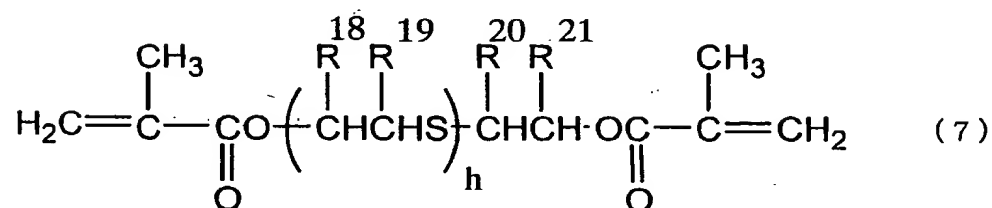
下記式 (6)



(式中、 R^{17} は水素原子又は炭素数 1 ～ 2 のアルキル基であり、 r の平均は 1 ～ 6 である。)

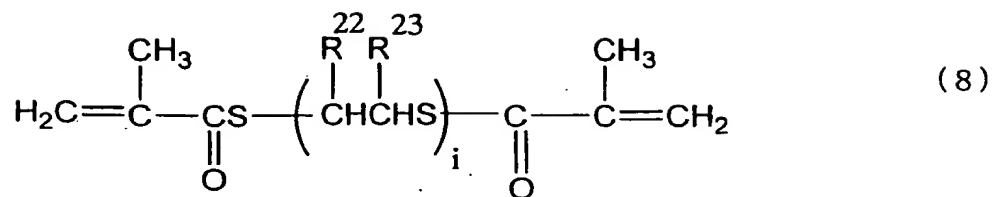
で示される化合物、

下記式 (7)



(但し、式中、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、及び R^{21} はそれぞれ同一または異なる水素原子又はメチル基であり、 h は 1 ～ 10 の整数である。)、又は

下記式 (8)



(但し、式中、 R^{22} 及び R^{23} はそれぞれ同一または異なる水素原子又はメチル基であり、 i は 1 ～ 10 の整数である。)

で示される化合物である請求項 1 乃至請求項 9 の何れかに記載の硬化性組成物。

1 1. 上記 A) 成分、B) 成分及び C) 成分の合計質量を基準として、

A) 成分の含有量が 1 ～ 50 質量%であり、

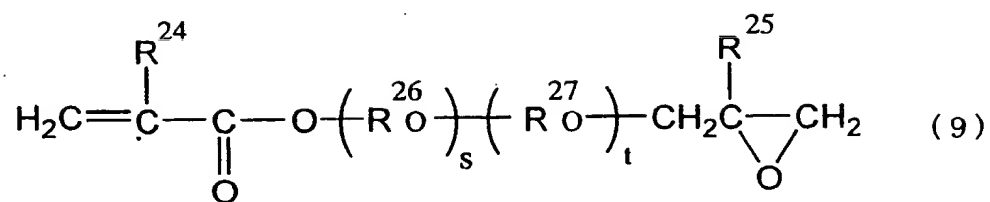
B) 成分と C) 成分の合計質量が 50 ～ 99 質量%であり、且つ

上記 B) 成分と C) 成分の合計質量に占める B) 成分の含有量が 2 ～ 50 質量%であり、C) 成分の含有量が 50 ～ 98 質量%である請求項 1 乃至請求項 10 の何れかに記載の硬化性組成物。

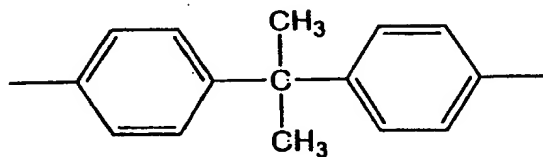
1 2. 硬化性組成物に含まれる全重合性単量体中に、少なくとも 1 個のエポキシ基を有する重合性単量体を 0.01 ～ 40 質量%、好適には 0.1 ～ 30 質量%含有させてなる請求項 1 乃至請求項 11 の何れかに記載の硬化性組成物。

13. 少なくとも1個のエポキシ基を有する重合性単量体が、

下記一般式(9)



(式中、 R^{24} 及び R^{25} は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、 R^{26} 及び R^{27} は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基で置換されていても良い炭素数1～4のアルキレン基、又は



であり、 s 及び t の平均は、それぞれ0～20である。)

で示される化合物である請求項11記載の硬化性組成物。

14. 少なくとも1個のエポキシ基を有する化合物が、

グリシジルメタクリレートである請求項 1 1 記載の硬化性組成物。

1 5 . D) フォトクロミック化合物が、全重合性単量体 1 0 0 重量部に対して、0 . 0 0 1 ~ 5 重量部含有されてなる請求項 1 乃至請求項 1 4 の何れかに記載の硬化性組成物。

1 6 . 請求項 1 乃至請求項 1 4 の何れかに記載の硬化性組成物を硬化させてなるフォトクロミック性硬化体。

1 7 . レンズである請求項 1 5 のフォトクロミック性硬化体。

1 8 . レンズのコーティング層である請求項 1 5 のフォトクロミック性硬化体。

PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 1220TS/PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/04819	国際出願日 (日.月.年) 18.07.00	優先日 (日.月.年) 19.07.99
出願人(氏名又は名称) 株式会社トクヤマ		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl' C08F220/10, C08L33/00, C08L63/00, C08K5/1545,
C09D133/04, G02B5/23, G02C7/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl' C08F220/00-220/70

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

DERWENT (WPI/L)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 6-220247, A (積水化成品工業株式会社) 9. 8月. 1994 (09. 08. 94) 特許請求の範囲, 明細書第9 -14段落 (ファミリー無し)	1-18
Y	JP, 10-338869, A (株式会社トクヤマ) 22. 12 月. 1998 (22. 12. 98) 特許請求の範囲, 明細書第2 4, 29, 31, 35-46段落 (ファミリー無し)	1-18
Y	JP, 5- 34649, A (ホーヤ株式会社) 12. 2月. 1993 (12. 02. 93) 特許請求の範囲, (ファミリー無	1-18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31. 07. 00

国際調査報告の発送日

08.08.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

寺坂 真貴子

印

4 J

9457

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	し) JP, 4-202309, A (三菱レイヨン株式会社), 2 3. 7月. 1992 (23. 07. 92) 特許請求の範囲, (ファ ミリー無し)	1-18

